

Sur le Microdosage du Sélénium

Applications diverses

THÈSE

PRÉSENTÉE ET PUBLIQUEMENT SOUTENUE
DEVANT LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

Le 8 juillet 1942
PAR

Salomon PERAHIA

PHARMACIEN

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION : *Pharmacie*)

JURY {	MM. DOLIQUE, PROFESSEUR, <i>Président.</i>	} <i>Assesseurs</i>
	JAULMES, PROFESSEUR,	
	GIROUX, MAÎTRE DE CONFÉRENCES.	

RODEZ
IMPRIMERIE P. CARRÈRE

1942

Sur le Microdosage du Sélénium

Applications diverses

Sur le Microdosage du Sélénium

Applications diverses

THÈSE

PRÉSENTÉE ET PUBLIQUEMENT SOUTENUE
DEVANT LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

Le 8 Juillet 1942

PAR

Salomon PERAHIA

PHARMACIEN

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION : *Pharmacie*)

JURY {	MM. DOLIQUE, PROFESSEUR, <i>Président.</i>	{	<i>Assesseurs</i>
	JAULMES, PROFESSEUR,		
	GIROUX, MAÎTRE DE CONFÉRENCES.		

RODEZ

Imprimerie P. CARRÈRE

1942

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM.

A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☉)	<i>Doyen.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☉, ☿, C. ✱)	
G. O. ✱	<i>Assesseur.</i>
TOURRETTE (I. P. ☉)	<i>Secrétaire.</i>

PROFESSEURS

MM.

A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☉)	<i>Pharm. galénique et industrielle.</i>
C. HOLLANDE (I. P. ☉)	<i>Zoologie et microbiologie.</i>
A. JUILLET (I. P. ☉)	<i>Botanique et matière médicale.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☉, ☿, C. ✱)	
G. O. ✱	<i>Pharmacie chimique.</i>
E. CANALS (I. P. ☉)	<i>Physique.</i>
P. JAULMES (A. ☉)	<i>Analyse et Toxicologie.</i>
R. DOLIQUE (A. ☉)	<i>Chimie minérale.</i>
R. GRANGER, chargé du cours	<i>Chimie biologique.</i>

DOYEN HONORAIRE

M. G. MASSOL (✱, I. P. ☉, ☿)

PROFESSEURS HONORAIRES

MM.

F. JADIN (O. ✱, I. P. ☉), Doyen honoraire de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.
M. MOUSSERON (A. ☉), Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

MAITRE DE CONFERENCES

M. J. GIROUX

CHARGES DE COURS COMPLEMENTAIRES

MM.

A. JUILLET (I. P. ☉)	<i>Botanique.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☉, ☿, C. ✱)	
G. O. ✱	<i>Fonctions en chimie organique.</i>
E. CANALS (I. P. ☉)	<i>Hydrologie.</i>
R. DOLIQUE (A. ☉)	<i>Chimie organique.</i>
P. JAULMES (A. ☉)	<i>Toxicologie.</i>
J. GIROUX	<i>Zoologie.</i>
J. SUSPLUGAS	<i>Cryptogamie.</i>
L. ASTRUC	<i>Législation pharmaceutique.</i>

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.

L. FARRE (I. P. ☉)	<i>Chimie et Pharmacie.</i>
SUSPLUGAS	<i>Histoire naturelle.</i>
CASTEL	<i>Chimie.</i>

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui sont présentées.



A LA MEMOIRE DE MON GRAND-PERE

A MES PARENTS

A MES SŒURS

AVEC MA GRANDE AFFECTION.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR R. DOLIQUE

Professeur de Chimie minérale

Auquel je dois le sujet de ma modeste étude. Témoinage de ma profonde reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR JAULMES

Professeur de Toxicologie.

A MONSIEUR GIROUX

Maître de Conférences.

Mes hommages respectueux.

A MES MAITRES DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

En remerciement pour leurs enseignements.

A MON MAITRE DE STAGE MME MOSNIER-LOUINET

Ex-Interne des Hôpitaux de Paris.

Lauréat de la Faculté de Paris.

Qui m'a donné le goût de l'art pharmaceutique.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Montpellier sous la direction de M. le Professeur Dolique, d'octobre 1940 à avril 1942.

Avant d'en commencer l'exposé, il nous est agréable de remercier notre maître pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli. Il nous a dirigé avec sollicitude et nous a prodigué des conseils éclairés et encourageants pendant tout le temps passé dans son laboratoire. Qu'il trouve ici l'expression de notre grande affection et de notre gratitude respectueuse.

Nous sommes également très heureux de remercier M. le Professeur Jaulmes et M. le Maître de Conférences Giroux pour l'honneur qu'ils nous ont fait d'examiner notre travail.

Nous adressons aussi nos remerciements à nos camarades de laboratoire dont le concours fut efficace et spécialement à Finet, précieux collaborateur dans la construction de notre thermostat.

INTRODUCTION

S'il parcourt les plus récents traités de chimie minérale (1) et organique (2), au chapitre du sélénium et de ses dérivés, le lecteur le moins averti ne manque pas d'observer que les travaux de l'Ecole française sur ces points précis de la science sont peu nombreux depuis le début de ce siècle.

Ces travaux méritent cependant une place très honorable dans nos annales et nous n'aurions garde de les oublier. Citons les noms de leurs auteurs et leur objet :

CHABRIE — Sur la synthèse de quelques composés séléniés dans la série aromatique — Paris — Th. sc. ph., 1889.

TABOURY — Contribution à l'étude des composés sulfurés et séléniés dans la série aromatique — Paris — Th. sc. ph., 1908.

FONZES DIACON Contribution à l'étude des séléniures métalliques — Paris — Th. sc. ph., 1901.

ESPIL — Contribution à l'étude du sélénium et de quelques-uns de ses dérivés — Paris — Th. sc. ph., 1911.

Faut-il voir dans cette carence un désintéressement de nos chimistes pour un élément qui non seulement n'est pas né en France, comme le fluor, le brome, l'iode, l'aluminium, le magnésium, le radium, le lutécium et tant d'autres, mais qui ne semble, au surplus, mériter aucun titre de noblesse, ni même quelques états de service justifiant, en quelque sorte, sa « naturalisation » dans nos laboratoires et nos usines?

Chacun sait, en effet, que le sélénium fut découvert en 1817, par le savant suédois BERZELIUS et qu'il accompagne le soufre à la manière d'un satellite dans bon nombre de minéraux d'origine étrangère comme la zorgite de République Argentine, les épanchements de quelques volcans actuellement encore en activité, etc.

Doit-on rechercher la cause de cette abstention dans la mauvaise réputation de corps toxique qui s'attache au sélénium et à certains dérivés de ce métalloïde, en particulier son dérivé hydrogéné dont FONZES-DIACON, parmi les précédents chercheurs, a constaté sur lui-même les redoutables effets?

Les chimistes contemporains n'auraient-ils pas trop bien suivi le mot d'ordre de leur ancien Maître Henri LE CHATELIER leur enjoignant de s'intéresser autant que possible à quelque produit comme le fer, banal et commun à telle enseigne qu'il semble parfaitement connu dès qu'on en parle?

Les essais d'application thérapeutique des composés séléniés, notamment dans la lutte contre le cancer, — essais trop peu nombreux selon nous et poursuivis sur un nombre trop petit de composés, — n'auraient-ils pas laissés fortement déçus quelques chercheurs trop enthousiastes peut-être et apporté, en conséquence, peu d'encouragements à leurs disciples?

Chacune des hypothèses précédentes donne vraisemblablement à elle seule une partie d'explication. La mode, car il existe hélas un certain snobisme scientifique, en représente une autre. Une foule inconnue de motifs impondérables sont responsables du reste, jouant à leur manière le rôle de catalyseurs négatifs dans cette curieuse question d'histoire de la recherche scientifique.

Le présent travail n'a pas la prétention de combler une aussi grosse lacune dans la diversité des publications des chimistes français, ni même de s'aligner au niveau des excellentes thèses indiquées ci-dessus. Son objet est plus modeste et son origine assez imprévue.

On a signalé en Amérique, depuis une dizaine d'années à peine, l'existence de terrains sélénifères sur lesquels diverses variétés de froment et une végétation fourragère assez étendue sembleraient acquérir un certain pouvoir toxique du fait de la présence du sélénium (3 à 12, 147 à 153). Cette opinion paraît avoir prévalu en Amérique, où le Département d'Agriculture s'était inquiété de la situation, jusqu'au jour où trois chimistes du Bureau of Chemistry and Soils de Washington, LAKIN, WILLIAMS et BYERS (13) démontrèrent l'existence d'autres territoires dont les sols d'une haute teneur en sélénium ne produisaient cependant pas de végétation toxique.

Vers la même époque paraissait en France la dernière édition du Codex medicamentarius, l'édition dite « de 37 », dans laquelle, à l'article Acide sulfurique, il demeure prescrit de rechercher la présence du sélénium par la réaction du gaz sulfureux. Semblable recommandation

sous-entendait, par conséquent, que dans notre pays tout au moins devait être maintenue officiellement la présomption de toxicité à l'égard des composés sélénisés.

C'est également vers la même année 1937 qu'à la Faculté de Pharmacie de Montpellier, M. le Doyen ASTRUC eut l'heureuse idée d'annexer à sa chaire de pharmacie galénique et industrielle un laboratoire de pharmacodynamie dont il confia la direction à son actif Maître de conférences, M. le Professeur agrégé Jean GIROUX.

Après lecture des textes ci-dessus et de différentes questions connexes, les premiers thèmes de recherches de ce jeune laboratoire furent précisément la révision des propriétés pharmacodynamiques des composés de la série sélénisée, comme il ressort des deux rapides revues publiées dans le Bulletin de Pharmacie du Sud-Est sous la signature de nos Maîtres montpelliérains, MM. DOLIQUE ET GIROUX et de leur ami M. MOUGNAUD, Docteur en pharmacie de l'Université de Paris qui avait bien voulu, depuis longtemps, se charger d'une bonne partie de la bibliographie (14).

L'ardeur au travail ne manquait pas lorsque la guerre vint surprendre, à Montpellier comme ailleurs, les efforts conjugués des Laboratoires de Chimie minérale et de Pharmacodynamie de la Faculté de Pharmacie. Interrompus ici les élevages, les intoxications lentes ou rapides, les autopsies avec la collaboration de Mlle VIGO et de M. HOARAU! Interrompues aussi, dans le service voisin, la destruction des viscères et les études sur la localisation du toxique avec l'aide technique de Mlle ROCA (15)! Il fallut attendre, fin 1941, le départ du Laboratoire central des Poudres replié dans les deux services précédents pour essayer de poursuivre, malgré les difficultés de l'heure, le plan de recherches initialement établi.

M. le Doyen ASTRUC nous ayant offert, pendant la période d'« occupation » presque totale de sa Faculté, le libre accès de son laboratoire personnel par un geste de généreuse hospitalité dont nous tenons ici à le remercier très respectueusement, quels étaient, au début de l'année universitaire 1941-1942, notre degré d'entraînement à la recherche et notre connaissance de la question?

Nous possédions entre autre bibliographie la thèse critique de Mlle Odile BLOT « sur la caractérisation du sélénium dans les produits chimiques et certains minéraux », inspirée en 1932 par l'actuel Doyen de la Faculté de Pharmacie de Paris, M. DAMIENS, Professeur de chimie minérale. Nous connaissions les récentes publications déjà citées des auteurs américains qui paraissent avoir étudié le plus complètement la question du dosage de cet élément dans les matières minérales et organiques. Nous avions en mains un excellent thermostat construit par nos soins pendant notre séjour au laboratoire de M. le Doyen ASTRUC et dont nous donnerons en annexe une rapide description. Nous avions enfin l'impression de connaître suffisamment la technique pour passer aussitôt à l'application, c'est-à-dire à

l'étude de la répartition du sélénium dans les organes d'animaux de laboratoire. Telle n'était pas cependant l'opinion de notre directeur de thèse.

Le travail de Mlle BLOT avait bien apporté en son temps une revue des méthodes de détermination qualitative et une méthode de dosage du métalloïde, mais nous n'y voyons apparaître encore aucune « microméthode » à l'image de celles que les auteurs américains ont récemment publiées.

Ces derniers chercheurs de leur côté semblent avoir proposé une technique presque parfaite sur laquelle cependant on nous permettra, nous l'espérons, d'apporter quelques remarques.

La première phase du dosage, représentée par la destruction de la matière organique, ne s'accompagne-t-elle pas d'une perte en sélénium d'autant plus importante en valeur relative qu'il s'agit de microdosage?

La seconde phase consistant dans la séparation du sélénium d'avec les éléments perturbateurs par un entraînement en présence d'acide bromhydrique bromé exige-t-elle absolument l'emploi du brome et de son dérivé hydrogéné? C'est un point sur lequel nous avons désiré vivement être renseignés et dont l'étude se justifie à l'heure actuelle par les difficultés d'approvisionnement en produits chimiques. Au surplus, si une véritable « séparation » doit être réalisée dans le cas des produits d'origine minérale susceptibles de contenir, à côté du sélénium, de l'arsenic, du germanium ou du tellure, il n'apparaît pas qu'elle s'impose dans le cadre de nos préoccupations pharmacodynamiques.

La phase ultime du dosage, à savoir l'évaluation proprement dite de la teneur en sélénium, n'a peut-être pas retenu longtemps l'attention de nos distingués prédécesseurs. Le dosage pouvant être terminé par néphélémétrie selon la méthode de COUSEN fondée sur la coloration rouge des « sols » de sélénium (16) ou par colorimétrie d'après la méthode de HORN (17) après développement d'une coloration verte par addition de sulfate de codéine, nous porterons seulement notre attention sur les différents facteurs susceptibles d'intervenir dans les techniques analogues à celle de COUSEN, car nous avons exprimé ci-dessus notre désir de n'employer autant que possible que des réactifs très courants.

Le plan de ce travail sera très simple.

Dans une *première partie*, nous nous livrerons à une revue critique des méthodes actuelles de microdosage du sélénium. Nous appellerons d'ailleurs « microdosages » non seulement les opérations finales qui permettront d'apprécier et de représenter numériquement les teneurs en sélénium des solutions contenant de 1/100 à 1 milligramme de cet élément, mais également l'« ensemble » des manipulations telles que

la minéralisation et l'entraînement du métalloïde qui précèdent l'évaluation définitive et dont les causes d'erreur peuvent être supérieures à celles du dosage proprement dit. En passant en revue les différentes techniques proposées, nous en rejeterons immédiatement un certain nombre a priori pour insuffisance notoire et nous en critiquerons d'autres en renforçant notre opinion par quelques expériences personnelles souvent rapidement menées, mais décisives.

Dans une *seconde partie*, nous étudierons systématiquement les diverses étapes du microdosage du sélénium en procédant « à reculons », c'est-à-dire qu'après avoir examiné les meilleures conditions de stabilisation et d'appréciation des « sols » de sélénium, nous appliquerons ces premiers résultats partiels à l'étude du paragraphe suivant consacré par exemple à l'entraînement par distillation, etc.

Finalement, dans une *troisième partie*, nous tenterons d'appliquer le protocole opératoire adopté à la suite des précédentes investigations à certains chapitres touchant la chimie minérale, la géochimie et la pharmacodynamie, à savoir :

En chimie minérale, la mesure directe de la solubilité de quelques sélénites et séléniates peu solubles, la mesure de la solubilité du sélénium dans l'acide chlorhydrique et la recherche du sélénium dans quelques produits de l'industrie du soufre.

En géochimie, la recherche de la présence du sélénium dans quelques roches de la région languedocienne en particulier.

En pharmacodynamie, la recherche de la répartition du sélénium dans les tissus de différents animaux de laboratoire intoxiqués par administration de solutions de sélénites ou de séléniates alcalins.

Le découpage plus complet de ce plan sera donné à la fin de cette publication sous forme d'une table des matières détaillée, à la suite de trois annexes consacrées à la bibliographie, à la description d'un colorimètre spécial, l'analiscomètre de JOUAN, et à celle d'un thermostat, annexes que nous avons jugé préférable de sortir du texte principal pour faciliter la lecture de celui-ci.

Notre but serait atteint et nous en serions heureux si notre modeste contribution au microdosage du sélénium répondait d'abord au désir exprimé dans leur étude préliminaire de 1938 par MM. DOLIQUE, GIROUX et MOUGNAUD.

Nous serions comblé d'apprendre un jour qu'elle a pu rendre quelque service, même au delà d'une Faculté dont les temps présents nous ont fait l'élève en nous permettant à la fois de la découvrir, de l'apprécier, de l'aimer et d'en emporter le fidèle et précieux souvenir.

PREMIERE PARTIE

REVUE CRITIQUE DES METHODES ACTUELLES DE MICRODOSAGE DU SELENIUM

I

LES TROIS PHASES DU MICRODOSAGE

Par microdosage, nous entendons non seulement le dosage proprement dit de petites quantités de sélénium, mais aussi l'ensemble des différentes opérations préliminaires qui permettent de séparer cet élément en vue de son dosage. Ces opérations se divisent en trois phases :

- 1° minéralisation ;
- 2° séparation du sélénium d'avec les éléments perturbateurs ;
- 3° dosage proprement dit.

Plusieurs auteurs ont étudié séparément ces différentes phases soit en vue d'un microdosage, soit éventuellement pour le dosage de petites quantités de sélénium, mais ces opérations, dans les conditions mêmes des expériences décrites jusqu'alors, peuvent entraîner des pertes en sélénium et ces pertes sont d'autant plus importantes qu'il s'agit du microdosage de quantités progressivement décroissantes.

Dans toute notre travail, nous avons eu constamment en vue les pertes possibles d'un dérivé sélénié ; aussi, dans l'examen critique faisant l'objet de cette première partie, rejeterons-nous d'emblée, sur simple texte, les méthodes incompatibles avec un microdosage. Quant aux méthodes qui retiendront notre attention, nous les contrôlerons par des expériences personnelles.

II.

CHOIX DE LA METHODE DE MINERALISATION

La caractérisation et la localisation d'un métal ou d'un métalloïde dans les tissus animaux nécessitent au préalable la minéralisation, c'est-à-dire la destruction de la matière organique et l'obtention d'un milieu exclusivement composé de substances minérales. Mais les réactions utilisées sont parfois violentes et risquent de provoquer l'entraînement de quantités appréciables du métal ou du métalloïde recherché. Or le sélénium sous forme d'anhydride sélénieux est volatil dans certaines conditions dès la température du bain-marie, et le sélénium élémentaire lui-même peut être entraîné par les produits de la réaction.

C'est pourquoi certains auteurs ont essayé d'isoler les métaux sans destruction préalable de la matière organique en opérant par dialyse ou protéolyse.

La dialyse ne peut rendre service que dans des cas particuliers. Les combinaisons des métaux avec les substances albuminoïdes ne sont pas détruites, en sorte que de très fortes proportions de métaux toxiques restent sur le dialyseur.

BORDAS et BRUÈRE (18) ont conseillé d'essayer la protéolyse à des recherches en vue de son application en toxicologie (19).

SEMENSTOV et LEMBERSKI (20) recherchent également certains poisons minéraux par ce procédé.

Si l'on veut doser le sélénium non plus dans un milieu complexe comme les viscères animaux, mais dans des produits organiques purs, on peut employer les méthodes préconisées par WREDE (21) (combustion par l'oxygène en présence de platine); BRADT et LYONS (22), BECKURTS (23), DREW et PORTER (24) (technique de Carius); SHAW et REID (25) (oxydation par le peroxyde de sodium dans une bombe).

Nous allons passer rapidement en revue les différentes méthodes de destruction de la matière organique susceptibles d'application à la recherche du sélénium et dont les techniques détaillées sont décrites dans les principaux traités de toxicologie (26), (27), (28), (29), (30), (31).

Calcination

La calcination pure et simple au contact de l'air semble être la méthode la plus expéditive, mais elle ne peut s'appliquer qu'aux éléments non volatils. Il en est de même de la calcination en présence de nitrate de potassium, de potasse, de chaux, de magnésie ou de nitrate de magnésium et de magnésie; ce n'est d'ailleurs une méthode applica-

ble commodément que dans le cas peu fréquent d'un milieu relativement pauvre en matières organiques.

La calcination dans un courant d'oxygène n'étant pas employée en pratique, les techniques usuelles visent à réaliser l'oxydation ultime de la matière organique par des moyens chimiques à température aussi basse que possible. Ces moyens vont être examinés ci-après; ils comprendront les méthodes au chlore et les méthodes à l'acide nitrique.

Oxydation par le chlore

Par les techniques fondées sur ce principe, la destruction de la matière organique n'est pas toujours complète, mais la désagrégation est parfois suffisante pour que les toxiques minéraux puissent passer dans la liqueur qui en résulte.

Le procédé FRÉSÉNIUS et BABO d'abord imaginé par DUFLOS et MILLON en 1838, perfectionné par ABREU en 1849 fut mis au point en 1855 par FRÉSÉNIUS et BABO, d'où son nom. Il consiste à détruire la matière organique par le chlore produit extemporanément et in situ en faisant agir progressivement le chlorate de potassium sur l'acide chlorhydrique mélangé à la substance. L'équation de la réaction est toute classique :



Mais le chlorate, ajouté par petites quantités, se décompose presque en entier à la surface du liquide et pour une grande partie les gaz chlorés sont perdus pour l'attaque.

Dans le dispositif d'OGIER qui a apporté une modification au procédé précédent en 1899, les gaz chlorés prennent également naissance au sein de la matière organique à détruire, mais on ne fait agir sur le chlorate de potassium que des quantités ménagées d'acide chlorhydrique en faisant barboter de l'acide chlorhydrique gazeux au sein des matières viscérales broyées et préalablement additionnées de 1/20^e de leur poids de chlorate de potassium.

Dans le procédé SCHLAGDENHAUFEN et PAGEL (32), on utilise l'action oxydante du chlorure de chromyle qui agit à la fois par son chlore et son oxygène.



A priori, les procédés faisant intervenir le chlore ne peuvent être utilisés pour la recherche du sélénium. Les diverses formes que peut revêtir ce métalloïde sont, en effet, très sensibles aux agents chlorés. L'ion sélénique $[\text{SeO}^+]$ est transformé, en milieu chlorhydrique, en ion sélénieux $[\text{SeO}^+]$, correspondant à l'anhydride sélénieux SeO^+ volatil en présence de l'acide chlorhydrique par transformation, semble-t-il, en chlorure de sélénium. Le sélénium lui-même, soit qu'il

préexiste dans les tissus avant toute opération de destruction, soit qu'il s'y forme par décomposition de sélénocyanures simples ou complexes, minéraux ou organiques, subirait également pour son compte une transformation plus ou moins complète en chlorure volatil. Quelle que soit l'origine du métalloïde en question, d'inévitables pertes viennent condamner les méthodes de destruction examinées.

A côté des méthodes précédentes, il y aurait lieu de citer la méthode de KAHANE (33) à l'acide perchlorique. Elle permet effectivement la destruction totale de la matière organique, mais nous avons reconnu qu'il n'était pas indispensable, dans le cas du sélénium, d'atteindre un stade aussi avancé. Au surplus, les critiques précédentes semblent devoir s'appliquer à la technique de destruction perchlorique.

Oxydation par l'acide nitrique

Dans un autre groupe de méthodes de destruction, l'oxydation est réalisée par l'acide nitrique seul ou en présence d'acide sulfurique.

Dans le procédé Flandin et Danger, l'acide sulfurique agissant sur les chlorures accompagnant la matière organique libère de l'acide chlorhydrique susceptible, comme nous venons de le voir, d'engendrer du chlorure de sélénium volatil dans ces conditions. Il semble donc que cette méthode soit condamnée, elle aussi, a priori, mais quelques travaux récents l'ont modifiée.

HORN (17) attaque la matière organique par l'acide sulfurique en présence d'oxyde de mercure pour éviter une perte par volatilisation, mais il n'opère que sur un gramme de matières.

GORTNER et LEWIS (34) ont repris cette méthode de destruction pour de faibles quantités de tissus animaux après élimination des graisses par le chloroforme. Nous aurons à reprendre l'examen de ce procédé.

Lorsqu'on emploie l'acide nitrique seul, on n'arrive pas à une destruction complète; de plus, la déflagration violente qui termine l'opération n'est pas sans entraîner de pertes. Pour éviter cette déflagration et pour faciliter l'attaque, FILHOL en 1848 a proposé d'ajouter l'acide sulfurique à l'acide nitrique. Ce fut une heureuse innovation mise à profit et modifiée successivement par MILLON en 1864 (35), par POUCHET (36) en 1881 (acide nitrique et bisulfate de potassium), par A. GAUTIER en 1876 et 1889 (destruction commencée par l'acide nitrique seul, puis addition d'acide sulfurique et secondairement d'acide nitrique).

Ces procédés rendent de forts bons services. Remarquons cependant que les opérations sont toujours assez longues lorsqu'on veut arriver à la destruction totale du charbon. DENIGÈS (37) a perfectionné cette méthode au point de permettre la destruction même de ce char-

bon et d'arriver à la destruction totale de la matière organique. Il utilise l'action oxydante catalytique des sels de manganèse découverte par VILLIERS en 1897 (38) et il achève la destruction par l'action combinée des acides nitrique et sulfurique à la température d'ébullition de ce dernier acide. Dans le cas du sélénium, il n'est pas indispensable, comme on le verra par la suite, de détruire ce charbon. Mais un chauffage prolongé à feu nu et en présence de ce réducteur provoquera la transformation des dérivés séléniés en sélénium élémentaire finement divisé et réparti dans la masse solide ainsi obtenue et des pertes par volatilisation seront toujours à craindre.

MEILLÈRE (39) conseille l'attaque par l'acide nitrique et l'acide sulfurique avec du bisulfate de potassium en opérant dans un ballon, ce qui permet de maintenir les matières dans une atmosphère oxydante, mais présente l'inconvénient de ne traiter qu'une quantité assez faible d'organes.

BRETEAU (40) attaque la matière organique par l'acide sulfurique et fait agir des vapeurs nitreuses; il conseille aussi d'ajouter des substances activantes.

Plus récemment, JAULMES (41) a repris les techniques de DENIGÈS et de MEILLÈRE. Une simplification et un perfectionnement consistent à faire agir l'acide sulfurique bouillant sur la matière organique à détruire mais avec une addition continue d'acide nitrique. Ainsi le milieu est constamment oxydant et l'opération effectuée vers 300°, est très rapidement menée. Cette méthode aurait fixé notre choix s'il avait été reconnu nécessaire de détruire totalement la matière organique, mais dans le cas qui nous intéresse la destruction par le mélange sulfo-nitrique jusqu'à début de carbonisation nous permettant de séparer le sélénium élémentaire, il n'est pas indispensable de poursuivre l'opération, c'est-à-dire d'en allonger inutilement la durée.

DUDLEY et BYERS (42) détruisent la matière organique par l'acide nitrique et le perhydrol, opération suivie de chauffage au bain-marie en présence d'acide sulfurique jusqu'à obtention d'une masse noire anhydre. Ils prétendent éviter les pertes de sélénium grâce à ce milieu oxydant. L'opération, effectuée en recueillant les vapeurs qui se dégagent, n'entraîne en effet, comme nous l'avons observé personnellement, aucune perte si l'on s'arrête au début de carbonisation, mais les auteurs indiquent bien qu'ils continuent à chauffer « jusqu'à siccité et obtention d'une masse noire ». Dans ces conditions le sélénium est volatilisé, donc perdu.

Nous avons préféré à toutes ces méthodes l'attaque sulfo-nitrique poursuivie jusqu'à début de carbonisation proposée par WILLIAMS et LAKIN (43). Voici leur technique :

« Dix grammes de matières organiques sont agitées avec 50 cm³ d'acide sulfurique concentré et 100 cm³ d'acide nitrique dans un bécher. On chauffe doucement quelques minutes sans dépasser 100°. Lorsqu'il ne se forme plus de mousse, on chauffe jusqu'à 120° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. La fin de l'opération est aussi marquée par un début de carbonisation de la solution. Durée : 2 heures. »

Deux causes d'erreur, reconnues d'ailleurs par les auteurs, doivent être signalées relativement à ce procédé :

1° un chauffage trop intense provoquant l'apparition de fumées blanches d'anhydride sulfurique.

2° un chauffage trop prolongé au delà du début de carbonisation même lorsque la température du système ne dépasse pas 120°. Dans ce dernier cas en particulier, les pertes sont déjà sensibles pour un temps de chauffage d'une demi-heure au delà du début de norcissement et l'expérience prouve qu'elles vont en augmentant proportionnellement au temps.

De nombreux essais nous ont prouvé qu'en respectant ces conditions il ne se produisait aucune perte de sélénium. Le milieu reste en effet toujours oxydant et l'on sait que dans un tel milieu sulfurique et nitrique l'acide sélénieux n'est pas volatil.

La durée de l'opération étant inférieure à deux heures, c'est cette technique de destruction que nous avons utilisée puisqu'elle nous offrait par rapport aux autres le maximum d'avantages dans le cas du sélénium. La quantité de réactifs introduits permet d'ailleurs de détruire de plus grandes quantités de matières.

III

CHOIX DE LA METHODE DE SEPARATION

Pour séparer le sélénium, on utilise la propriété que possède ce corps de donner des dérivés halogénés volatils.

Les dérivés fluorés ne sont pas commodes à obtenir. Quant aux dérivés iodés, leur existence est discutée. On n'a donc plus le choix qu'entre les dérivés chlorés et bromés.

Mais lorsqu'on entraîne le sélénium au moyen d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, on sépare cet élément de tous les autres, sauf de l'arsenic et du germanium. Il y a lieu en conséquence de rappeler brièvement les caractéristiques des chlorures et bromures de ces différents éléments auxquels nous joindrons le tellure voisin du sélénium dans la classification périodique selon Mendeleïeff. Le tableau ci-joint permettra d'intéressantes comparaisons.

TABLEAU I

*Comparaison entre les chlorures et bromures
de sélénium, de tellure, d'arsenic et de germanium*

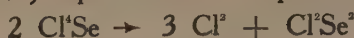
	CHLORURES			BROMURES		
		F.	Eb.		F.	Eb.
Sélénium ..	Cl^2Se^2	— 85°	130° ($\rightarrow \text{Cl}^4\text{Se} + \text{Se}$)	Br^2Se^2		225°
	Cl^4Se		196° ($\rightarrow \text{Cl}^2\text{Se}^2 + \text{Cl}^2$)	Br^4Se		non précisé $\rightarrow \text{Br}^2\text{Se}^2 + \text{Br}^2$ à 75-80°
Tellure ...	Cl^2Te	175°	325°	Br^2Te	280°	339°
	Cl^4Te	223°	380°	Br^4Te	380°	414°
Arsenic ...	Cl^3As	— 18°	132°	Br^3As	20°	220°
Germanium	Cl^2Ge	74°6	non précisé $\rightarrow \text{Cl}^4\text{Ge} + \text{Ge}$ à 450°	Br^2Ge	122°	non précisé chaleur $\rightarrow \text{Br}^4\text{Ge} + \text{Ge}$

LES CHLORURES DE SÉLÉNIUM

Le sélénium, sous l'action d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux, peut donner du protochlorure de sélénium, liquide huileux déjà légèrement volatil à la température ordinaire. Ce liquide commence à distiller franchement vers 130°, mais il subit aussitôt une décomposition en sélénium d'une part et tétrachlorure de sélénium d'autre part.

Pour certains auteurs, cette dissociation serait totale; pour d'autres, CHABRIÉ (44) notamment, elle ne serait que partielle. Quoi qu'il en soit, le distillat, dès 130°, contiendrait donc du tétrachlorure de sélénium. Or, le tétrachlorure de sélénium lui-même est passible de dissociation thermique.

CLAUSNITZER (45) représente ainsi le phénomène :



Pour EVANS et RAMSAY (48), la rupture est plus accusée encore et s'accompagne d'une libération du métalloïde :



Tels sont les phénomènes en milieu anhydre.

En présence d'eau, chacun de ces chlorures subit une hydrolyse dont les équations suivantes résument les résultats immédiats :

Pour le protochlorure :



Pour le tétrachlorure :



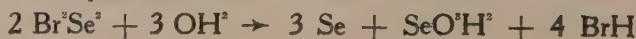
En définitive, nous voyons que ces chlorures purs sont dissociés par la chaleur ou par l'eau.

Les mêmes équations permettent l'interprétation des phénomènes observés lorsqu'ils sont susceptibles de prendre naissance dans des milieux complexes. C'est ainsi qu'au cours de l'entraînement par l'acide chlorhydrique gazeux du sélénium contenu dans un milieu sulfurique anhydre, on observe un léger dépôt de sélénium rouge en certains points du tube à distiller, et que le distillat, reçu dans l'eau, se colore en rose par le sélénium formé. L'état finement divisé de ce sélénium permet d'ailleurs sa dissolution immédiate dans l'eau de brome.

De même, si l'on essaie d'entraîner le sélénium par l'acide chlorhydrique gazeux, non plus d'un milieu sulfurique anhydre, mais à partir d'une solution aqueuse d'acide sélénieux, cette solution se colore aussitôt en rose.

LES BROMURES DE SÉLÉNIUM

Lorsqu'on entraîne le sélénium par l'acide bromhydrique gazeux, il se forme de la même manière du protobromure décomposable par chauffage en donnant du tétrabromure qui se sublime. A 225°, le protobromure restant distille partiellement en abandonnant du sélénium. L'eau le décompose en sélénium, acide sélénieux et acide bromhydrique selon l'équation :



Le tétrabromure lui aussi est peu stable : il se dissocie partiellement, vers 75-80°, en brome et protobromure et comme, ce dernier, il est décomposé par l'eau.

APPLICATION A LA SÉPARATION DU SÉLÉNIUM

Divers auteurs ont appliqué les propriétés précédentes à l'entraînement du sélénium. Notons aussitôt que les techniques employées permettant d'entraîner le sélénium dans un liquide ne contenant dès lors, outre le véhicule de ce transport (ClH ou BrH), que de l'arsenic, du germanium ou du tellure, il n'y a pas lieu pratiquement de pousser plus à fond la séparation de ces quatre éléments. Des procédés très simples de caractérisation du sélénium dans un tel mélange autorisent à négliger cet isolement ultime.

Un point qui a longuement retenu notre attention tient plutôt dans le choix de l'un ou de l'autre des deux hydracides ClH ou BrH. Il serait particulièrement avantageux pour des raisons d'économie autant que par facilité d'approvisionnement de pouvoir adopter l'acide chlorhydrique.

Les plus récents travaux américains semblent cependant donner la préférence à l'acide bromhydrique.

SELLS (47), GOOCH et PEIRCE (48), WELLS (49) ont utilisé l'acide bromhydrique préparé extemporanément à partir d'un bromure.

NOYES et BRAY (50) ont indiqué les principes de la méthode par distillation. ROBINSON l'a étudiée (51), puis ROBINSON, WILLIAMS, DUDLEY et BYERS (52) l'ont perfectionnée. Le sélénium peut ainsi être séparé de tous les autres éléments sauf l'arsenic et le germanium par distillation avec l'acide bromhydrique concentré.

Pour ces derniers auteurs, le sélénium doit être amené sous forme hexavalente avant sa distillation pour assurer son entraînement par l'acide. Dans la plupart des cas, cette transformation peut se faire au moyen du brome. L'excès de brome distille à basse température et l'acide bromhydrique réduit alors le sélénium sous forme tétravalente. Sous cette forme il distille complètement avec l'acide bromhydrique.

Voici à ce sujet leurs propres termes :

« *The selenium must be in, or converted into, the hexavalent condition before distillation in order to insure its distillation with the acid. In most cases, this inversion may be accomplished by use of bromine. The excess of bromine distills at a low temperature and the hydrobromic acid then reduces the selenium to the quadrivalent condition. In this form it readily distills along with hydrobromic acid.* »

On ne comprend pas d'ailleurs a priori la nécessité de cette oxydation préalable du sélénium si elle doit être immédiatement suivie d'une réduction, à moins que les auteurs n'aient en vue la transformation

des sélénures en sélénites pour éviter quelque perte éventuelle sous forme d'hydrogène sélénié SeH^2 . Le schéma de la transformation ne serait donc pas



mais plus simplement



Au surplus on trouvera dans la partie personnelle de notre travail, la description de quelques expériences tendant à prouver que le sélénium pris sous forme élémentaire peut être parfaitement entraîné par l'acide chlorhydrique aux dépens d'un milieu sulfurique.

Quant à la technique proposée, en voici la traduction littérale :

« Cinquante grammes de matières sont introduits dans l'appareil à distiller. On ajoute 10 cm^3 d'une solution contenant 1 cm^3 de brome dans 10 cm^3 d'acide bromhydrique petit à petit en agitant. Ajouter en tout 10 à 50 cm^3 de cette solution, la quantité dépendant de la proportion des matières organiques. Il doit y avoir un excès de brome supérieur à la quantité nécessaire pour saturer les matières organiques¹. Ajouter alors suffisamment d'acide bromhydrique pour en avoir un volume total de 75 à 100 cm^3 . Relier le ballon au tube à dégagement, celui-ci plongeant juste sous la surface de 2 à 3 cm^3 d'eau bromée placée dans le flacon récepteur. Chauffer graduellement. Un à deux grammes de brome distilleront dans les premiers centimètres cubes du distillat. Si on n'a pas employé suffisamment de brome pour produire cette quantité, on doit en ajouter davantage. Un faible excès de brome ne nuit pas, mais on doit en éviter un trop grand excès à cause de la formation ultérieure de trop d'acide sulfurique. Lorsqu'on ne craint plus de pertes dues à la mousse, chauffer davantage et recueillir 30 à 50 cm^3 de distillat. Faire une seconde ou même une troisième distillation en ajoutant de l'acide bromhydrique et du brome sauf si l'on est certain par expérience que tout le sélénium est passé dans le premier distillat.

Prendre le distillat et y faire passer de l'anhydride sulfureux jusqu'à disparition de la couleur jaune due au brome. Ajouter 0,25 à 0,50 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine, boucher légèrement le flacon, mettre une heure au bain marie, et conserver toute la nuit à la température de la chambre. S'il y a du sélénium il apparaîtra un précipité caractéristique rose ou rouge. S'il y a beaucoup de sélénium, il se transformera rapidement en sa variété noire.

Recueillir le précipité, le laver et le peser, ou le doser par colorimétrie selon le procédé de COUSEN (16). »

Ces travaux (1934) ne semblent donc plus faire état de la méthode d'entraînement par l'acide chlorhydrique décrite en 1924 par LENHER et SMITH (53).

LENHER et SMITH fondent une méthode de séparation du sélénium et du tellure sur la formation de chlorure de sélénium par l'acide chlorhydrique sec dans une solution sulfurique et sa volatilisation à 300-330°. Cette méthode, disent les auteurs, offre l'avantage qu'aucun des éléments associés naturellement au sélénium ne forme de chlorure volatil dans les conditions expérimentales.

« L'échantillon contenant le sélénium et le tellure est introduit dans le ballon distillatoire. On ajoute de l'acide sulfurique de densité 1,84 pour avoir un volume total de 60 cm³. On fait barbotter le gaz chlorhydrique, engendré par de l'acide sulfurique tombant goutte à goutte dans de l'acide chlorhydrique concentré, dans la solution sulfurique et on chauffe.

La température atteint 300-330° lorsqu'il se forme des vapeurs blanches d'anhydride sulfurique. On maintient cette température jusqu'à ce que tout le sélénium ait distillé, ce qui nécessite 3 à 4 heures.

Le distillat est traité par l'anhydride sulfureux à 15-22°, le sélénium rouge précipite de cette solution fortement chlorhydrique. On lave le précipité à l'eau froide, puis on verse de l'eau chaude qui le transforme en sa variété grise que l'on filtre sur un creuset de Gooch; on lave à l'alcool, sèche à 105° et pèse.

Les vapeurs blanches d'anhydride sulfurique arrivent au sommet du flacon, de sorte que le gaz chlorhydrique peut entraîner les vapeurs de chlorure de sélénium dans le condenseur et le flacon récepteur.

Les résultats trouvés par les auteurs accusent des erreurs de 0,2 à 0,4 mg. par excès pour 137 mg. de sélénium.

Nous ignorions ce travail au début de nos recherches. Sans doute l'avons-nous momentanément laissé échapper car il est surtout présenté comme une méthode de séparation du sélénium et du tellure plutôt que comme une méthode de dosage du sélénium. Néanmoins, nous sommes arrivés à une méthode d'entraînement similaire et nous en ferons la critique au cours de notre étude.

IV

CHOIX DE LA METHODE DE DOSAGE
PROPREMENT DIT

Il existe un grand nombre de procédés de dosage du sélénium dans ses composés. La plupart font intervenir l'anhydride sélénieux.

A l'aide de réducteurs appropriés, l'acide sélénieux libère du sélénium colloïdal rouge qui reste en pseudo-solution; on peut alors le doser par colorimétrie, ou le flocculer à chaud et le peser. On peut aussi oxyder l'acide sélénieux en acide sélénique par le permanganate de potassium.

Nous allons d'abord rappeler les caractères chimiques du sélénium et l'étudier comparativement au soufre.

Rappel des caractères chimiques du sélénium

Le sélénium s'unit à l'hydrogène pour donner l'acide sélénhydrique. Cette affinité en fait un agent puissant de deshydrogénation.

Il est insensible à l'oxydation à la température ordinaire, mais il brûle à chaud avec une flamme bleue, comme le soufre. Les deux composés obtenus, SeO^2 et SO^2 , ont le caractère d'anhydrides d'acides.

On obtient facilement l'anhydride sélénieux SeO^2 par action de l'acide nitrique sur le sélénium, mais quelle que soit la concentration de cet acide, SeO^2 représente le terme ultime de l'oxydation, tandis que l'acide sulfureux est très oxydable et conduirait dans ces conditions à l'acide sulfurique très aisément.

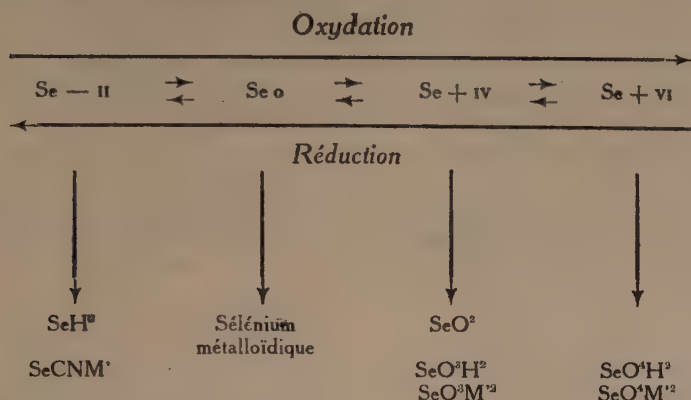
L'oxydation conduisant à l'acide sélénique est beaucoup plus difficile. Elle nécessite des agents oxydants énergiques tels que le perhydrol, le permanganate de potassium, le chlore, le brome, l'acide chlorique.

Cette difficulté d'oxydation dans la série séléniée est également corroborée par l'inexistence de l'anhydride sélénique SeO^3 , correspondant à l'anhydride sulfurique SO^3 accessible lui par oxydation catalytique de SO^2 .

Inversement, la réduction complète de l'acide sélénique est difficile; l'acide chlorhydrique le réduit bien, mais la réaction est réversible. Cette action de l'acide chlorhydrique différencie profondément l'acide sélénique de l'acide sulfurique, indifférent comme on sait à l'action de l'acide chlorhydrique.

La réduction de l'acide sélénieux est au contraire très facile et se fait avec tous les réducteurs connus.

Ce rapprochement du soufre et du sélénium permet de placer ce second élément, comme le premier, dans une chaîne d'oxydation ou de réduction montrant clairement la variabilité de sa valence et sa filiation avec ses principaux dérivés.



Cette chaîne d'oxydation-réduction va nous servir maintenant à classer les différentes méthodes de dosage du sélénium.

Dosage direct du sélénium sans changement de valence

DOSAGE A L'ÉTAT DE SÉLÉNIUM HEXAVALENT $\text{Se} + \text{VI}$

1° Dosage acidimétrique.

L'acide sélénique se comporte comme un biacide fort. On le dose par la soude en présence de phénolphtaléine. Il est évident que cette méthode serait entachée de lourdes erreurs si l'on voulait la transposer au microdosage de quantités correspondant à des fractions de milligramme. Un centimètre cube de soude centinormale correspond bien à 0,39 mg. de sélénium, mais que d'antagonistes seraient capables de le neutraliser avant l'acide sélénique lui-même!

2° Dosage par précipitation par un sel de plomb.

SPACU (54) précipite l'acide sélénique à chaud à l'état de séléniat de plomb par l'acétate de plomb en présence d'acide acétique. Après refroidissement et dépôt complet, il ajoute 5% d'alcool, filtre, lave, sèche et pèse.

Il obtient des résultats excellents avec une erreur de l'ordre de 1 p. 100 sur 100 mg. de séléniate de potassium.

M^{me} RIPAN-TILICI (55) utilise le nitrate de plomb en milieu acide: les résultats sont plus faibles à cause de la solubilité du séléniate de plomb dans l'acide nitrique. Mais comme elle opère en solution alcoolique à 30 %, le précipité formé entraîne par adsorption une certaine quantité du sel de plomb dissous. Néanmoins, l'erreur négative provenant de la dissolution du séléniate de plomb dans l'acide nitrique est compensée par l'erreur positive due à l'adsorption du nitrate de plomb par le précipité de séléniate de plomb.

Cette méthode employée en milieu faiblement acide (acide acétique) pour éviter la dissolution du séléniate de plomb convient très bien pour le dosage gravimétrique des séléniates. Elle ne peut être utilisée en présence d'acide sélénieux qui précipiterait dans ces conditions à l'état de sélénite de plomb.

Cette méthode, d'autre part, est inapplicable au microdosage du sélénium qui nous intéresse à cause de la solubilité non négligeable du séléniate de plomb, solubilité que nos recherches personnelles ont permis d'ailleurs de préciser.

3° Dosage conductimétrique.

Quand on précipite l'ion sélénique dans une cellule pour mesures de conductivité, on observe une brusque chute de tension dès que la réaction est complète. Le séléniate de plomb et celui de baryum, difficilement solubles dans l'eau, ne permettent pas cependant une réaction quantitative en milieu uniquement aqueux. La précipitation est intégrale en présence d'alcool, le titrage conductimétrique est alors quantitatif.

M^{me} RIPAN-TILICI (56) opère à 85° en milieu alcoolique en présence de nitrate de plomb, le séléniate de plomb étant le moins soluble des séléniates.

GELBACH et KING (57) font un titrage électrométrique de l'acide sélénique avec une électrode verre-calomel. Ils utilisent pour la mesure du pH l'électrode de verre de MAC INNES et DOLE; l'électrode au ferrocyanure-ferricyanure se compose d'un fil de platine plongeant dans la solution de ferrocyanure additionnée de quelques cristaux de ferricyanure. Comme électrode de référence on emploie l'électrode à calomel normale. La mesure de la force électromotrice s'opère au moyen du potentiomètre de LEEDS et NORTHROP avec amplificateur de GELBACH et COMPTON. L'appareil est étalonné suivant les procédés habituels. La cellule où s'opère le titrage contient les électrodes de verre et à calomel. Le terme de la réaction peut être évalué à 0,05 cm² près.

DOSAGE A L'ÉTAT DE SÉLÉNIUM TÉTRAVALENT $\text{Se} + \text{IV}$ 1° *Dosage acidimétrique.*

L'acide sélénieux, diacide, est neutralisé à $\text{pH} = 5,23$ et $\text{pH} = 10,35$. L'indicateur convenable est le pourpre de bromocrésol, jaune au-dessous de $\text{pH} = 5,2$ et pourpre au-dessus de $\text{pH} = 6,8$.

ROSENHEIM et KRAUSE (58) ont pu déterminer alcalimétriquement l'acide sélénieux dans des solutions très étendues, grâce à sa haute constante de dissociation. Pour une concentration de l'ordre de grandeur de 10^{-3} , ils prennent le paranitrophénol comme indicateur et pour 10^{-12} la thymolphaléine.

Ces méthodes ne paraissent applicables malheureusement qu'au dosage de solutions pures d'acide sélénieux à l'exclusion de tous autres acides.

2° *Dosage de l'anhydride sélénieux par précipitation de sel d'argent.*

BECKURTS (23) dose le sélénium dans les composés organiques en les détruisant par l'acide nitrique en présence de nitrate d'argent. Il titre le sélénite d'argent formé par le sulfocyanate de potassium en présence d'alun.

BRADT et LYONS (22) fondent également leur méthode de dosage sur la précipitation volumétrique en solution neutre de l'ion sélénieux à l'état de sélénite d'argent.

M^{me} RIPAN-TILICI (59) dose l'acide sélénieux indirectement en ajoutant un excès de nitrate d'argent, puis en déterminant par volumétrie, gravimétrie ou électrométrie les ions $[\text{Ag}]$ non précipités. Le sélénite d'argent est en effet insoluble dans l'eau froide.

3° *Dosage réfractométrique.*

URBAN et MELOCHE (60) ont dressé des tables permettant par la mesure de l'indice de réfraction de solutions d'anhydride sélénieux pur de connaître rapidement leur concentration. Là encore, le microdosage ne semble pouvoir tirer bénéfice de ce procédé trop peu sensible dans le cas des dilutions extrêmes.

4° *Dosage électrométrique.*

WILLARD et FENWICK (61) ont employé un procédé d'évaluation potentiométrique en réduisant l'ion $[\text{SeO}^3]^-$ par le sulfate de titane.

TOMICZEK (62) a précisé les meilleures conditions pour faire un bon dosage.

SOMEYA (63) détermine l'anhydride sélénieux avec de bons résultats par dosage alcalimétrique à l'aide de potasse et d'une électrode de quinhydrone.

M^{me} RIPAN-TILICI (64) amène la solution d'acide sélénieux à un pH de 8,9 par addition de bicarbonate de sodium 0,5 N et ajoute une solution de nitrate d'argent 0,5 N. On observe une chute de potentiel très nette quand la formation de sélénite d'argent est complète. Elle effectue aussi le titrage (59) en présence de fluorescéine ou de diphenylcarbazonne comme indicateur d'absorption. Au point d'équivalence, le précipité de sélénite d'argent devient rouge feu en présence de fluorescéine ou bleu avec la diphenylcarbazonne.

5° Dosage colorimétrique.

SCHMIDT (65) a indiqué une méthode de dosage colorimétrique fondée, non plus sur la coloration propre du sélénium élémentaire, mais sur la coloration bleue obtenue en milieu sulfurique et sélénieux en présence de sulfate de codéine. STOVER et HOPKINS (66), puis HORN (17), ont utilisé cette méthode pour le dosage du sélénium dans les matières organiques en opérant par comparaison avec des solutions témoins. Quoique HORN ait reconnu qu'il s'agissait là d'une évaluation approximative, GORTNER et LEWIS (34) ont appliqué ainsi sa modification : après addition de sulfate de codéine, le mélange est abandonné pendant 7 heures à l'abri de la lumière et de l'humidité pour permettre le développement de la coloration bleue, la transparence est ensuite déterminée au photomètre de Zeiss-Pulfrich et la quantité de sélénium calculée à l'aide de courbes étalons. Les auteurs dosent ainsi, avec une erreur de 10%, des quantités de sélénium allant de 1/10^e à 5/10^e de milligramme.

Cette méthode originale pour si intéressante qu'elle paraisse à première vue n'est pas cependant parfaite. Indépendamment de l'erreur relative ci-dessus mentionnée et l'expliquant peut-être d'ailleurs, la coloration bleue donnée par la codéine n'est pas stable, elle est fortement influencée par l'humidité qui la fait disparaître et par la lumière qui la fait virer au pourpre. Au surplus, l'application du procédé à la recherche de sélénium dans les matières organiques n'a été réalisée que sur des quantités de l'ordre d'un gramme. Quels résultats donnerait-elle s'il s'agissait de rechercher le sélénium dans les gros viscères?

DOSAGE A L'ÉTAT DE SÉLÉNIUM ÉLÉMENTAIRE Se⁰

1° Dosage pondéral.

Les pseudo-solutions de sélénium rouge obtenues par la méthode de dispersion électrique de Brédig par exemple (67) sont floculées et transformées en variété noire par chauffage. On pèse cette dernière après filtrage sur creuset de Gooch et dessiccation à l'éthive. Les différents auteurs qui ont étudié la réduction de l'acide sélénieux opèrent ainsi. Aucun cependant n'a décrit jusqu'alors une méthode de microdosage pondéral du sélénium.

2° Dosage colorimétrique.

Lorsqu'il n'y a que de petites quantités de sélénium, COUSEN (16) les doses par colorimétrie après dissolutoin à l'état d'acide sélénieux par une solution très diluée de chlore. Il précipite ensuite par le chlorhydrate de phénylhydrazine. Le chlore ne gêne pas la coloration du sélénium tant qu'il n'y en a pas un excès. Il opère dans des tubes de Nessler de dimenisons et de couleur approximativement identiques, ajoute un cm^3 de solution de gomme arabique à 5%, amène à un volume total de cinquante cm^3 , et attend quinze minutes au bout desquelles la coloration a atteint son maximum d'intensité. Il compare alors à des solutions de titre connu, obtenues dans les mêmes conditions. Les résultats sont en général trop faibles, avec une erreur allant jusqu'à 33% pour 0,3 mg. de sélénite de sodium.

Cette méthode peut donner des renseignements utiles sur la teneur des verres en sélénium, mais elle ne peut servir à un microdosage dans les conditions décrites par son auteur. L'intensité de la coloration des solutions colloïdales de sélénium est en effet sensiblement proportionnelle à la concentration de la solution, mais seulement pour des valeurs allant de $1/10^{\circ}$ à 1 mg. pour 25 cm^3 . Il semble donc que l'appréciation de cette intensité puisse permettre de connaître, dans cet intervalle tout au moins, la teneur exacte en sélénium d'une solution donnée, à la condition de toujours opérer d'une manière identique. Or, si COUSEN emploie, comme il convient, des tubes de Nessler d'épaisseur et de coloration sensiblement identiques, la réduction par le chlorhydrate de phénylhydrazine n'est que lente et progressive et elle n'aboutit pas à une solution colloïdale bien définie. Le sol de sélénium colloïdal étant d'autre part très peu stable, il convient de lui ajouter un stabilisant (ici la gomme arabique); ce colloïde protecteur n'empêche pas néanmoins l'agglomération des micelles, ni parfois même leur floculation. Une détermination néphélométrique exige donc des conditions expérimentales rigoureusement définies. Cette inobservation explique l'importance des erreurs trouvées par COUSEN lui-même. Sa méthode, ainsi que l'indique son titre, permet simplement une « estimation » du sélénium. Pourtant après lui, ROBINSON, WILLIAMS, DUDLEY et BYERS (52) ont employé sa méthode colorimétrique. Ils ont cependant modifié son processus opératoire. La solution d'acide sélénieux est obtenue à l'aide de brome comme oxydant, celui-ci étant ultérieurement transformé par le gaz sulfureux. La réduction est plus complète, elle a lieu au bain-marie, dure une heure, après quoi la solution colloïdale de sélénium, protégée par la gomme arabique, est abandonnée pendant une nuit avant d'être comparée à des solutions témoins.

En chauffant une heure au bain-marie, si la température dépasse 70° , le sélénium rouge est transformé en sa variété noire.

Mais les auteurs précédents ne précisent pas les conditions de la réduction, en particulier la température et l'acidité optima. Or ces

deux facteurs de la réaction ont une grande importance sur la coloration du sol de sélénium :

1° Des pertes par volatilisation d'anhydride sélénieux sont déjà sensibles à la température du bain-marie, au départ de certains milieux acides.

2° La précipitation du sélénium est plus ou moins complète en fonction de ces deux facteurs.

3° La transformation de la variété rouge de sélénium en sa variété allotropique noire, classiquement fixée au voisinage de 100° (68), se manifeste en milieu aqueux et acide dès la température de 70° après une heure de chauffage.

4° Le fait d'attendre une nuit avant d'observer la coloration ne permet pas à celle-ci de s'accroître et de se stabiliser, les micelles flocculent au contraire et l'agitation ne peut que faire naître un état mal défini.

Nous verrons au cours de ce travail l'intérêt d'opérer selon une technique bien précisée pour la précipitation et l'observation colorimétrique.

R. SANTONI CALERO (69), opère suivant une méthode voisine de celle des auteurs précédents, mais il a soin de ne chauffer que vingt minutes à 80°. Il compare les solutions colorées au colorimètre-néphélomètre de KLET, ce qui lui permet d'apprécier des teintes correspondant à des teneurs comprises entre 1/100° et 1/10 de mg., la coloration obtenue est très faible et ne se prête pas à des mesures comparatives.

Le même auteur sépare le sélénium par entraînement au moyen de l'acide bromique (?), dit-il, et du brome. Sous quelle forme le sélénium passe-t-il dans ces conditions? Aucun détail n'est fourni sur ce point.

DOSAGE A L'ÉTAT DE SÉLÉNIUM DIVALENT NÉGATIF Se-II

Par analogie avec le soufre qui donne du sulfocyanure ferrique susceptible de dosage colorimétrique, on pourrait penser faire un dosage de sélénium sous forme de sélénocyanure ferrique, mais celui-ci est inutilisable. D'après CROOKES (70), la coloration rouge sang du sélénocyanure ferrique disparaît à l'air en même temps que du sélénium se dépose.

REBIÈRE (71) a établi par contre un procédé de dosage volumétrique du sélénium colloïdal en le faisant réagir à froid sur une solution de cyanure de potassium. Après décoloration, il ajoute de l'ammoniacque, de l'iodure de potassium et dose par $\text{NO}^+\text{A}^- \text{N}/10$. La méthode est approchée : le résultat trouvé doit être multiplié par le coefficient empirique 1,09. En outre, elle ne s'applique qu'au sélénium colloïdal obtenu par voie électrique,

Dosage par réduction

DOSAGE PAR TRANSFORMATION DE SÉLÉNIUM HEXAVALENT $\text{Se} + \text{VI}$ EN SÉLÉNIUM TÉTRAVALENT $\text{Se} + \text{IV}$

Le procédé le plus courant de dosage de l'acide sélénique consiste en une réduction par l'acide chlorhydrique selon l'équation :



suivie du dosage de l'acide sélénieux ou du chlore engendrés.

SHERILL et IZARD (72) ont démontré la difficulté pratique de la réduction intégrale, difficulté résultant de la réversibilité de la réaction.

L'application des règles classiques de déplacement de l'équilibre par variation de concentration de l'un des facteurs de cet équilibre a conduit logiquement à la solution du problème. C'est ainsi que PETERSON (73), GOOCH et EVANS (74), puis DOLIQUE (75) ont eu l'idée de soustraire le chlore du milieu de réaction et de le doser au fur et à mesure de sa formation. Voici la technique utilisée par ce dernier auteur :

« Dans un ballon, surmonté d'un réfrigérant ascendant, on chauffe au voisinage de l'ébullition, pendant dix minutes, la solution à analyser constituée, pour 0,20 g. environ d'acide sélénique (ou la quantité correspondante d'ion $[\text{SeO}_4]^{--}$, de 40 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$) et d'une quantité d'eau suffisante pour faire 100 centimètres cubes.

Pendant toute la durée de l'ébullition, un lent courant d'anhydride carbonique traverse l'appareil.

On recueille le chlore ainsi entraîné dans une solution d'iodure de potassium et l'on dose l'iode au fur et à mesure de sa formation au moyen de l'hyposulfite de sodium N/10. On se rend ainsi compte de l'allure de la réaction et l'on modifie, s'il y a lieu, le chauffage et la vitesse du courant de gaz carbonique.

De la teneur de chlore libéré, on déduit la teneur en acide sélénique à raison d'une molécule d'acide pour une molécule de chlore.

La précision de cette méthode est de l'ordre de 0,5%. »

On voit les résultats satisfaisants de cette méthode grâce à l'élimination immédiate du chlore par le courant de gaz carbonique et grâce au réfrigérant ascendant qui évite le départ trop rapide d'acide chlorhydrique. Nous pensons cependant que ce résultat serait encore amélioré, tant au point de vue vitesse qu'au point de vue précision, si l'on évitait la dilution de l'acide chlorhydrique concentré par l'eau.

Plus récemment encore, PAGEL et MIERS (76) ont repris cette méthode avec passage d'un courant de gaz carbonique pendant l'opération.

SOTH et RICCI (77) s'en inspirent certainement lorsqu'ils réduisent l'acide sélénique par l'acide bromhydrique, distillent le brome libéré pour le recevoir ensuite dans l'iodure de potassium et dosent par l'hyposulfite l'iode ainsi libéré.

Pour eux, la distillation dans un courant de gaz carbonique n'est pas indispensable. Mais alors le brome risque de déplacer l'équilibre dans le sens contraire à celui de la réduction et de reformer de l'acide sélénique.

Les résultats obtenus par dosage du chlore ou du brome libérés selon l'équation :



peuvent être confirmés par le dosage de l'ion sélénieux formé, mais il importe d'observer ici que la concordance stoechiométrique entre les valences trouvées pour $[\text{X}]$ et $[\text{SeO}^3]$ n'est pas un signe nécessaire de l'exactitude du dosage du sélénium total dans une solution donnée. Si le dosage des ions en questions a été correctement effectué, on trouvera toujours une molécule d'halogène pour une molécule d'acide sélénieux, même si l'acide sélénique n'a pas subi intégralement la réduction attendue.

Cette remarque justifie la nécessité, signalée depuis longtemps, de poursuivre l'action des corps en présence, jusqu'à disparition totale de l'odeur ou mieux de la réaction du chlore par exemple, lorsque l'on se propose la réduction complète de l'ion sélénique $[\text{SeO}^4]$ en vue d'une précipitation finale par le gaz sulfureux et la pesée du sélénium élémentaire ainsi recueilli.

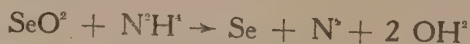
Il n'apparaît pas néanmoins que ces principes aient été jusqu'alors appliqués au microdosage du sélénium.

DOSAGE PAR TRANSFORMATION DE SÉLÉNIUM TÉTRAVALENT $\text{Se} + \text{IV}$ EN SÉLÉNIUM ÉLÉMENTAIRE Se^0

Les principales méthodes actuelles de dosage du sélénium sont fondées sur ce principe. L'acide sélénieux est facilement réductible et de nombreux réducteurs ont été proposés. La plupart des auteurs pesent le sélénium obtenu.

1° Précipitation du sélénium par l'hydrazine ou ses sels.

D'après l'équation :



on peut soit peser le précipité de sélénium, soit mesurer le volume d'azote dégagé. La réduction a lieu à chaud et en milieu chlorhydrique. Le sélénium précipité rouge se transforme peu à peu en sélénium noir. On le recueille après refroidissement en le filtrant sur un filtre d'amiant (MEYER) (78) ou sur creuset en verre d'Iéna n° 1

G4 (Mlle BLOT) (79). On lave, sèche à l'étuve à 100° et on pèse le sélénium.

JANNASCH et MULLER (80), qui ont d'abord étudié ce dosage, trouvent des erreurs de 0,19 à 0,28% sur 600 mg. d'anhydride sélénieux. Mlle BLOT obtient des résultats exacts ou avec une erreur de 0,08 à 1,60% sur des prises d'essai d'anhydride sélénieux variant de 100 à 400 mg.

JANNEK et MEYER (81) ont constaté que les pertes en sélénium étaient imputables à l'entraînement du métalloïde par le courant d'azote et qu'elles pouvaient aller jusqu'à 9,9%. Aussi PELLINI et SPELTA (82), mesurent-ils le volume d'azote dégagé. WEBER (83), GUTBIER et ENGEROFF (84), STRECKER et SCHATOW (85), puis BENESCH et ERDHEIM (86) ont étudié la concentration en hydrazine et la réaction du milieu; leurs résultats ne sont pas meilleurs.

Cette méthode de réduction est rapide, mais tous les auteurs admettent des erreurs plus ou moins importantes qui la rendent inutilisable pour un microdosage, que l'opération s'achève par une pesée de sélénium ou par une mesure de volume d'azote. Les différentes causes d'erreur attachées à ce procédé se ramènent, en effet, aux suivantes :

1° Le sélénium précipité est dans un état de très grande division; il tend à former une pellicule fort mince à la surface du liquide et à se laisser entraîner par le courant gazeux.

2° La perte en sélénium par évaporation des solutions d'acide sélénieux, surtout en présence d'acide chlorhydrique, est déjà sensible à la température du bain-marie.

3° La réduction par l'hydrazine en milieu minéral est très forte et peut aller jusqu'à la formation d'hydrogène sélénié volatil (87). C'est pour ces deux dernières raisons semble-t-il, que HOVORKA (88) a recommandé l'emploi de l'acide citrique pour lequel les pertes en sélénium sont minima.

2° Précipitation du sélénium par la phénylhydrazine.

COUSEN (16) emploie le chlorhydrate de phénylhydrazine pour rechercher le sélénium dans les verres. Il précipite le sélénium d'une solution diluée et froide d'acide sélénieux et attend quinze minutes pour que la précipitation soit complète. Il trouve des résultats trop faibles avec une erreur pouvant atteindre 33% sur 0,3 mg. de sélénite de sodium.

FEIGL et DEMANT (89) utilisent la diphenylhydrazine asymétrique pour rechercher le sélénium dans un milieu privé d'oxydants.

3° Précipitation du sélénium par l'hydroxylamine.

Cette réduction sert à JANNASCH et MULLER (90) à séparer le

sélénium du tellure. Ils opèrent en solution acide et concentrée et à chaud.

La réaction est la suivante :



Elle est moins énergique qu'avec l'hydrazine et s'arrête au stade sélénium, mais elle est lente à se produire : il faut chauffer assez longtemps au bain-marie pour qu'elle soit complète, ce qui cause des pertes en sélénium par entraînement.

ROBINSON, WILLIAMS, DUDLEY et BYERS (52) précipitent le sélénium d'une solution bromhydrique par le chlorhydrate d'hydroxylamine en chauffant une heure au bain-marie, puis abandonnent une nuit pour permettre au précipité de se rassembler. Ils opèrent dans un flacon légèrement bouché pour éviter l'entraînement du sélénium colloïdal par le courant d'azote. Ils pèsent alors le sélénium formé ou, s'il y en a peu, ils le dosent par colorimétrie suivant la méthode de COUSEN (16).

R. SANTONI CALERO (69) opère de même et compare les solutions de sélénium au colorimètre-néphélomètre de KLET.

LENHER et KAO (91) opèrent en solution acide et remarquent que la température doit être maintenue peu élevée.

4° Précipitation du sélénium par la thiourée.

Cette réaction est très sensible, mais les solutions obtenues sont louches. Les acides minéraux libres gênent la réaction, cependant, d'après FALCIOLA (92), le milieu doit être nettement acide pour obtenir une bonne précipitation. DENIGÈS (93) opère également en milieu acide.

5° Précipitation du sélénium par l'acide hydrosulfureux.

MEYER et JANNEK (94), puis GUARESCHI (95), ont employé l'hydrosulfite de sodium pour rechercher le sélénium dans l'acide sulfurique. Ils obtiennent un précipité de soufre coloré par le sélénium et opèrent par comparaison.

6° Précipitation du sélénium par l'anhydride sulfureux.

En milieu acide et à chaud, l'anhydride sulfureux réduit rapidement une solution d'acide sélénieux. La réduction commence instantanément à une température peu élevée et se fait complètement en quelques minutes. Il n'y a pas ainsi de pertes par volatilation, ni par entraînement gazeux. ORLOW (96), KELLER (97), WELLS (49), CHALLENGER et PETERS (98) et DREW et PORTER (24) utilisent l'anhydride sulfureux en nature, tandis que SPICA (99), MEURICE (100) et BAUER (101) emploient un sulfite alcalin en milieu acide.

Mlle BLOT (102) conclut qu'il faut une concentration de 13% en acide chlorhydrique pour réaliser la meilleure réduction. Dans ces conditions, elle trouve une erreur de 0,10% sur 0,276 g. d'anhydride sélénieux.

7° Précipitation du sélénium par les acides phosphoreux et hypophosphoreux.

GUTBIER (103) utilise le premier en milieu acide et à l'ébullition.

GUTBIER et ROHN (104) opèrent avec le second la réduction à l'ébullition et en milieu alcalin, car en milieu acide elle aboutit au terme hydrogène sélénié.

8° Précipitation du sélénium par le chlorure stanneux.

En raison de son caractère réducteur, le chlorure stanneux précipite du sélénium rouge à partir des solutions chlorhydriques [(KLASON et MELLQUIST (105), SCHMIDT (106) et FRIDL (107)] ou sulfurique [(STEEL (108)] d'acide sélénieux. Le Codex français préconise cette réaction pour la recherche du sélénium dans l'acide chlorhydrique.

9° Précipitation du sélénium par l'acide sulfocyanique.

IWANOW (109) observe un précipité de sélénium rouge par mélange de solutions de sulfocyanure d'ammonium et d'acide sélénieux en milieu acide. Il se forme l'acide complexe sulfocyanhydrique-sélénié instable qui est décomposé par la chaleur, l'eau, les acides et les alcalis en donnant du sélénium rouge.

LJUNG (110) trouve que cette réaction est très sensible, mais HALL (111) ne peut l'appliquer à un dosage car il est pratiquement impossible de représenter la réaction par une équation simple.

10° Précipitation du sélénium par le chlorure de titane trivalent.

Cette réaction a d'abord été observée par MONNIER (112) qui réduisait l'acide sélénieux à froid en milieu chlorhydrique.

MOSER et PRINZ (113) utilisent un excès de chlorure de titane et dosent cet excès volumétriquement, mais la réduction effectuée à l'ébullition va jusqu'à la formation d'hydrogène sélénié.

11° Précipitation du sélénium par l'iodure de potassium.

MUTHMAN et SCHAFER (114) ont dosé l'anhydride sélénieux par réduction au moyen d'iodure de potassium en présence d'acide chlorhydrique :



L'iode libéré est titré à l'hyposulfite. Le point final est difficile à saisir avec l'empois d'amidon, car le sélénium précipité est violet sombre.

GOOCH et REYNOLDS (115) ont repris cette méthode en éliminant le sélénium par filtration avant le titrage de l'iode à l'hyposulfite. En mettant un excès d'hyposulfite dans la solution avant de filtrer le sélénium, les résultats sont meilleurs. Cette réaction n'est pas quantitative et les auteurs n'ont pu trouver la cause exacte des erreurs; ils l'attribuent soit à une réduction incomplète de l'anhydride sélénieux, soit à la formation d'une combinaison entre l'iode et le sélénium décrite par HAUTEFEUILLE (116).

GOOCH et PEIRCE (117) titrent directement l'iode par l'acide arsénieux.

PEIRCE (118) opère à l'ébullition pour chasser l'iode et il pèse le sélénium; il trouve une erreur de 0,3% pour 35 mg. de sélénium, et de 14 à 30% pour 305 mg. de sélénium.

NORTON (119) montre qu'à la température ordinaire et avec une assez forte acidité la réduction par l'iodure de potassium en présence d'iode libre n'est pas complète. Il faut employer un grand excès d'iodure. L'erreur est de 2,8 mg. pour 260 mg. d'anhydride sélénieux.

PELLINI et PEDRINA (120), BECKMANN et ses collaborateurs (121) ont étudié la rétention de l'iode par le sélénium. Quoique la combinaison de ces deux métalloïdes soit encore actuellement fort discutée, SCHOTT, SWIFT et DON JOST (122) ont montré que, pour une acidité forte, la réduction est incomplète et qu'une partie de l'iode serait retenue par le sélénium colloïdal récent, si bien qu'il ne s'ensuit pas de réaction avec l'hyposulfite. Si on pèse le sélénium précipité, on trouve, en effet, un résultat trop fort.

KLASON et MELLQUIST (105) opèrent la réduction par l'iodure de potassium au bain-marie, puis ils refroidissent et laissent une heure au repos à l'obscurité, ils titrent l'iode libéré par l'hyposulfite centinormal en présence d'amidon.

SHIBATA (123) a montré que la difficulté d'appréciation du point final pouvait être évitée en employant du benzène et de l'empois d'amidon comme indicateur, mais ses résultats sont encore trop faibles.

BERG et TEITELBAUM (124) ont extrait l'iode par le sulfure de carbone avant de le titrer à l'hyposulfite. Ils observent une erreur de 0,3% pour 92 mg. de sélénium.

MEYER et GARN (125) fondent sur la libération d'iode une méthode de dosage de très petites quantités d'acide sélénieux. L'iode est dosé colorimétriquement, il se dissout à la faveur de l'iodure en excès en donnant une coloration jaune, le sélénium reste en solution colloïdale en présence de gomme arabique. Il faut attendre cinq minutes avant de faire l'examen colorimétrique. L'erreur est assez notable pour les dilutions extrêmement grandes car la coloration jaune est très faible. La dernière dilution appréciable est de 1/1.000.000.

PERKINS (126) introduit de l'argent métallique électrolytique dans la réaction de l'anhydride sélénieux sur l'iode de potassium, l'iode libéré est ainsi transformé en iodure d'argent.

GRABE et PETREN (127) attaquent le sélénium par l'eau régale et, après élimination du chlore, titrent par l'hyposulfite et l'iode.

GOOCH et EVANS (74) transforment l'acide sélénieux en acide sélé-nique qu'ils réduisent par l'acide chlorhydrique. Il se dégage du chlore que l'on fait agir sur l'iodure de potassium.

VIGNOLI et SAVELLI (128) utilisent la méthode de MUTHMAN et SCHAFER après avoir séparé le sélénium et l'avoir oxydé en acide sélénieux. Ils titrent ainsi 1 milligramme d'anhydride sélénieux avec une erreur de 1%.

La réduction d'une solution d'acide sélénieux par l'iodure de potassium a donc l'avantage de s'effectuer rapidement à froid, mais le terme final du dosage est très difficile à saisir à cause de la formation simultanée de sélénium et d'iode de colorations voisines et solubles dans les mêmes solvants. En fait, cette réduction n'est pas complète en présence de l'iode formé.

DOSAGE PAR TRANSFORMATION DE SÉLÉNIUM HEXAVALENT $\text{Se} + \text{VI}$ EN SÉLÉNIUM ÉLÉMENTAIRE Se^0

Les réducteurs employés dans le dosage de l'acide sélénieux ne conviennent pas également pour réduire l'acide sélé-nique.

Le sulfate d'hydrazine en milieu acide précipite le sélénium à chaud, la réaction est moins sensible qu'avec l'acide sélénieux.

La thiourée réduit l'acide sélé-nique à l'ébullition en milieu plus acide que pour l'acide sélénieux; elle donne un précipité de soufre et de sélénium.

L'anhydride sulfureux, l'acide hydrosulfureux, le chlorure stanneux ne réduisent pas l'acide sélé-nique dissous.

Pour pouvoir utiliser les réducteurs précédemment examinés, il faut donc passer transitoirement à l'état d'acide sélénieux par réduction chlorhydrique.

DOSAGE PAR TRANSFORMATION DE SÉLÉNIUM HEXAVALENT $\text{Se} + \text{VI}$ OU TÉTRAVALENT $\text{Se} + \text{IV}$ EN SÉLÉNIUM DIVALENT MAIS NÉGATIF $\text{Se} - \text{II}$

1° *Dosage par formation de biséléniure d'hydrogène et précipitation de biséléniure de plomb.*

La réduction par l'acide chlorhydrique et l'aluminium de dérivés oxygénés du sélénium fournit un mélange gazeux que l'on fait barbotter dans une solution d'acétate de plomb. On obtient un précipité noir à formule $\text{Se}^{\text{II}}\text{Pb}$ que l'on filtre, sèche et pèse.

En attribuant à ce précipité la formule exacte d'un biséléniure de

plomb Se^2Pb , ce qui semblerait correspondre à l'existence d'un bisé-léniure d'hydrogène Se^2H^2 dans le mélange gazeux provenant de l'attaque par l'aluminium, NIELSEN, MAESER et JENNINGS (129) ont pu retrouver le sélénium introduit dans l'appareil générateur avec des erreurs variables :

10% sur 0,1 mg. de sélénium.

6 à 10% sur 0,5 mg.

1% sur 1 mg.

0,2 à 2% sur 10 mg.

2° Dosage de l'acide sélénieux par l'hyposulfite de sodium.

Cette méthode de dosage rapide a été employée par NERRIS et FAY (130).

Elle est fréquemment citée.

La réaction a lieu en présence d'acide chlorhydrique, car elle est incomplète en milieu neutre, et elle repose sur la formation d'un composé $\text{S}^4\text{SeO}^0\text{Na}^2$ fort apparenté comme on voit au pentathionate de sodium. L'équation donnée par les auteurs est :



On dissout l'acide sélénieux dans de l'eau glacée, on acidule par l'acide chlorhydrique et on ajoute un excès d'une solution décimale d'hyposulfite que l'on titre par une solution titrée d'iode. Les résultats varient avec une erreur de 0,06 à 0,18%.

BERG et TEITELBAUM (124) ont critiqué ce dosage qui, à part la nécessité d'opérer à 3-5°, a le désavantage de comprendre un essai pour déterminer l'excès d'hyposulfite, car il n'y a pas d'indicateur connu jusqu'ici. La décomposition de l'hyposulfite est très rapide à basse température.

COLEMAN et MAC CROSKY (131) ont apporté une modification à la méthode volumétrique de NORRIS et FAY en permettant d'opérer à 20° si l'excès d'hyposulfite n'est pas supérieur à 5cm³ d'une solution 0,02 N. Ils ont étudié plus tard (132) l'influence de la température et de l'excès d'hyposulfite dans cette réaction. Ils ont trouvé une méthode pour limiter l'excès d'hyposulfite à 5cm³ : ils ajoutent goutte à goutte une solution d'iodure de potassium à 2,5% qui produit une coloration bleue disparaissant par agitation tant qu'il n'y a pas assez d'hyposulfite. L'hyposulfite est ajouté par quantités de 5cm³ jusqu'à ce que l'iodure de potassium ne provoque plus de coloration bleue. La précision obtenue est de 1 p. 1.000 sur 75 milligrammes de sélénium.

WERNIMONT et HOPKINSON (133) pour rechercher le sélénium dans l'urine l'entraînent après destruction, le précipitent, puis l'oxydent à l'état d'acide sélénieux. Ils ajoutent alors de l'hyposulfite 0,001 N,

de l'iodure de potassium et titrent l'excès d'hyposulfite par une solution étalonnée d'iodate de potassium.

Les premiers auteurs ont avoué une perte pouvant atteindre 0,18%. Nous avons répété leurs expériences et nos pertes se sont élevées jusqu'à 1,9% pour une quantité de 1 milligramme de sélénium. Comme nous cherchons à doser le sélénium entraîné par distillation chlorhydrique, et que nous sommes amenés à le transformer à l'état d'acide sélénieux par l'eau de brome, il faut ensuite chasser ce brome; or, l'acide sélénieux est volatil en milieux chlorhydrique à la température nécessaire pour l'élimination du brome. Dans ces conditions les pertes sont très importantes et nous n'avons pas retenu davantage la méthode précédente.

Dosage par oxydation

DOSAGE PAR TRANSFORMATION DE SÉLÉNIUM DIVALENT NÉGATIF Se-II EN SÉLÉNIUM ÉLÉMENTAIRE Se⁰

L'addition d'acide aux solutions de sélénocyanures provoque la précipitation du sélénium engagé dans l'anion complexe [SeCN]. Ainsi :



Mais comme le fait remarquer TREADWELL (134) « dans une solution très étendue de sélénocyanure de potassium, le sélénium ne se sépare que très lentement par cette méthode ».

Aucun microdosage n'a été signalé faisant appel à ce principe.

DOSAGE PAR TRANSFORMATION DE SÉLÉNIUM ÉLÉMENTAIRE Se⁰ EN SÉLÉNIUM TÉTRAVALENT Se + IV

On oxyde le sélénium par l'acide nitrique, l'eau de chlore, le brome, l'eau de brome et l'on dose l'acide sélénieux par l'une des méthodes décrites précédemment.

COLEMAN et MAC CROSKY (135) oxydent le sélénium colloïdal par l'iodate de potassium; la réaction est quantitative et permet de doser de très petites quantités de sélénium.

EVANS (136) utilise la même réaction; il opère en milieu chlorhydrique. Il titre directement le sélénium au moyen d'iodate de potassium jusqu'à décoloration totale. Les réactions sont les suivantes :



SHAVEN et MAC CROSKY (137) oxydent quantitativement le sélénium colloïdal par une solution de bromate et dosent l'acide sélénieux par la méthode de NORRIS et FAY.

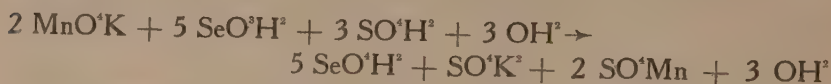
DOSAGE PAR TRANSFORMATION DE SÉLÉNIUM TÉTRAVALENT $\text{Se} + \text{IV}$
EN SÉLÉNIUM HEXAVALENT $\text{Se} + \text{VI}$

L'acide sélénieux est le plus souvent dosé par réduction, cependant l'action de certains oxydants le transforme en acide sélénique. Cette réaction quantitative peut servir à un dosage. Nous prendrons comme exemple l'oxydation de l'anhydride sélénieux par le permanganate de potassium en milieu acide ou alcalin suivie du dosage de l'excès de permanganate par l'acide oxalique.

A. En milieu acide.

GOOCH et CLEMONS (138) ajoutent le permanganate jusqu'à coloration brune de l'hydroxyde. Ils décolorent le permanganate et l'hydroxyde par un excès d'acide oxalique qu'ils dosent en retour par le permanganate. L'erreur est de 1% sur 100 milligrammes d'anhydride sélénieux. Il y a perte de permanganate par action sur le sulfate de manganèse avec précipitation de bioxyde, ce qui amène un retard de la coloration. La détermination de l'acide oxalique doit être faite à la fin à basse température pour atténuer l'action du permanganate sur le sulfate de manganèse. Dans ces conditions, l'erreur n'est plus que de 0,1% sur 100 mg. d'anhydride sélénieux.

D'après LITTMANN (139), en milieu sulfurique, la réaction est la suivante :



Cet auteur (140), dans un travail très antérieur, opérait en milieu sulfo-nitrique avec le permanganate décinormal. L'ion sélénieux se transforme ainsi quantitativement en ion sélénique. On dose l'excès de permanganate par l'acide oxalique décinormal.

CONGDON et BRAY (141) opèrent aussi en milieu acide sulfurique, mais ils filtrent le bioxyde de manganèse après avoir ajouté un léger excès de permanganate.

SCHRENK et BROWNING (142) titrent l'excès de permanganate par une solution de sulfate ferreux. La liqueur doit être exempte de chlorure. L'addition de phosphate disodique empêche en outre la précipitation de bioxyde de manganèse.

Mlle BLOT (143) opérant suivant la technique de CONGDON et BRAY trouve des résultats peu satisfaisants (erreur de 24 à 33% pour 100 mg. d'anhydride sélénieux) lorsqu'on filtre le mélange réactionnel. Au contraire, sans filtration et en milieu peu acide, les résultats sont meilleurs;

l'erreur est néanmoins de 1% par défaut pour 100 mg. d'anhydride sélénieux.

B. *En milieu alcalin.*

MARINO (144) opère en solution alcaline :



Il prépare une solution alcaline de permanganate qu'il ajoute en excès à l'anhydride sélénieux à l'ébullition. Il refroidit, acidule, puis met un excès d'acide oxalique, porte à 80° et dose l'excès par le permanganate.

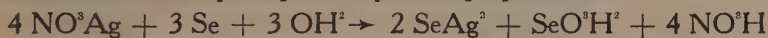
STAMM et GOEHRING (145) opèrent sensiblement de même, mais après dilution et acidulation, ils ajoutent un excès de solution d'acide oxalique et de sulfate manganeux.

DOSAGE PAR TRANSFORMATION SIMULTANÉE DE SÉLÉNIUM

ÉLÉMENTAIRE SeO EN SÉLÉNIUM

DIVALENT NÉGATIF Se-II ET SÉLÉNIUM TÉTRAVALENT POSITIF Se + IV

FRIEDRICH (146) a établi une détermination volumétrique du sélénium fondée sur ce principe. L'équation proposée est :



Il opère en liqueur ammoniacale à l'ébullition, puis après filtration il dissout le sélénure d'argent dans l'acide nitrique et dose d'argent par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD.

La précision de cette méthode n'est pas indiquée.

V

Conclusion

Il apparaît, en résumé, que ce sont les auteurs américains qui ont le mieux étudié jusqu'alors la recherche et le dosage du sélénium dans chacun des trois règnes minéral, végétal et animal.

En ce qui concerne le dosage dont nous avons essayé de montrer les étapes successives, mais intimement liées (minéralisation, séparation, dosage proprement dit), le lecteur aura retenu sans doute ce que l'on doit d'une part à DUDLEY et BYERS, puis à WILLIAMS et LAKIN pour leur étude des pertes possibles au cours de la destruction de la matière organique, et d'autre part à l'équipe ROBINSON, WILLIAMS, DUDLEY et BYERS pour leur mise au point de la méthode de séparation.

Cette méthode de séparation consiste, on l'a vu, en une distillation en présence d'*acide bromhydrique et de brome*. Elle fournit un condensat dans lequel, après élimination de la couleur due au brome, on procède à la précipitation du sélénium par l'*hydroxylamine*.

Les résultats obtenus sont très intéressants lorsque la quantité de sélénium est relativement importante pour permettre un dosage pondéral par pesée directe du métalloïde.

Mais lorsque l'évaluation de ce même élément s'achève nécessairement par un microdosage, et surtout par un microdosage colorimétrique, les méthodes choisies, tout en présentant une remarquable sensibilité n'offrent pas, semble-t-il, une aussi satisfaisante précision. La technique initialement adoptée par COUSEN pour l'« estimation » du sélénium dans les verres n'est peut-être pas très heureusement choisie pour terminer une suite d'opérations microanalytiques si bien conduites.

Nous avons présenté plus haut quelques critiques à la *méthode de COUSEN*. La seconde partie de notre travail montrera quel procédé nous préférons.

Le lecteur verra aussi dans cette seconde partie les modifications importantes que nous avons apportées, comme conclusion de nos recherches personnelles à la méthode américaine de séparation, modifications caractérisées par :

- 1° la suppression pure et simple du brome;
- 2° la substitution de l'acide chlorhydrique à l'acide bromhydrique;
- 3° le remplacement de l'hydroxylamine employé comme réducteur dans la précipitation du sélénium par le métabisulfite de sodium.

SECONDE PARTIE

ETUDE DETAILLEE D'UNE METHODE DE MICRODOSAGE DU SELENIUM

I

OBJET DE CETTE ETUDE

Nous avons vu dans la première partie de ce travail que les méthodes de dosage du sélénium les plus usitées consistaient en la pesée de l'élément après réduction. Ces méthodes s'appliquent aisément aux corps sélénisés de la chimie minérale et, depuis la découverte de la méthode d'entraînement du sélénium à l'état de bromure par ROBINSON, WILLIAMS, DUDLEY et BYERS (52), elles peuvent être utilisées pour le dosage du sélénium sous toutes ses formes et en particulier pour le dosage du sélénium dans les matières organiques et les viscères d'animaux. Mais, au cours d'intoxications expérimentales d'animaux de laboratoire par les composés sélénisés, les quantités de toxique mises en jeu sont parfois très faibles; après l'entraînement, elles ne se prêtent donc pas à un dosage gravimétrique.

Pour l'évaluation de ces petites quantités de sélénium, les auteurs précédents se sont servis de la méthode colorimétrique de COUSEN (16) dans laquelle on compare la coloration donnée par le sélénium après réduction d'une solution sélénisée à celle donnée par une solution témoin dans les mêmes conditions. Or les résultats donnés par cette méthode sont trop faibles d'après COUSEN lui-même. Cela tient au fait que les sols de sélénium ne sont pas stables, d'où l'intérêt d'une étude systématique de tous les facteurs susceptibles d'influer sur cette stabilité tels

que l'acidité, le stabilisant, la quantité de réducteur, la température, la durée de la réduction, etc.

Les auteurs cités se sont servis d'acide bromhydrique et de brome pour entraîner le sélénium à l'état de bromure. Les conditions dans lesquelles nous avons édifié ce travail nous ont obligé à rechercher si l'acide bromhydrique était réellement indispensable et si le sélénium ne pouvait pas être entraîné à l'état de chlorure.

La destruction de la matière organique préconisée par DUDLEY et BYERS (42) risquant d'occasionner des pertes de sélénium, nous avons préféré suivre la technique de WILLIAMS et LAKIN (43).

La réduction par l'hydroxylamine, surtout lorsqu'il s'agit de petites quantités d'acide sélénieux, est une réaction lente, c'est pourquoi les auteurs après une heure de chauffage au bain-marie, abandonnent une nuit avant d'opérer la comparaison. Ils agitent alors les solutions et comparent les intensités des colorations dans des tubes de Nessler.

Le long chauffage de la solution d'acide sélénieux avec l'hydroxylamine en milieu chlorhydrique entraîne des pertes par volatilisation d'anhydride sélénieux ou de chlorure de sélénium (en refroidissant brusquement le tube dans lequel se fait la réduction, on observe une bande rose de sélénium de 3 millimètres d'épaisseur environ au-dessus du niveau du liquide), son entraînement possible par le courant d'azote, et surtout la transformation plus ou moins complète du sélénium rouge en sa variété noire, ce qui modifie l'intensité de la coloration. De plus, le fait d'abandonner une nuit permet aux micelles de sélénium de flocculer et malgré l'agitation celles-ci ne reprennent pas leur stabilité et leur coloration primitives.

Ces quelques remarques prouvent l'importance d'une étude détaillée d'une méthode de microdosage du sélénium, sa séparation sans pertes d'un milieu complexe et son évaluation dans des conditions rigoureusement déterminées.

Nous étudierons ces différentes questions sur des solutions étalonnées d'acide sélénieux et d'acide sélénique et nous utiliserons les résultats de nos recherches au fur et à mesure de l'avancement de notre travail. Le plan de ce travail comprendra donc :

- 1° la préparation des matières premières et la description des instruments de mesure;
- 2° l'étude des sols de sélénium;
- 3° l'étude de l'entraînement;
- 4° l'étude de la destruction des matières organiques.

II

MATIERES PREMIERES
ET INSTRUMENTS DE MESURE

1° PRÉPARATION D'UNE SOLUTION ÉTALON D'ACIDE SÉLÉNIEUX

L'anhydride sélénieux rigoureusement pur et exempt de sélénium fut obtenu par bisublimation d'un premier échantillon d'anhydride provenant lui-même d'une oxydation nitrique du sélénium.

Nous en avons préparé une solution décimormale par simple dissolution dans l'eau distillée (5 g., 548 de SeO_2 pour 1 litre de solution à $+ 15^\circ \text{C}$).

L'acide sélénieux diacide étant neutralisé pour moitié à pH 5,23 et totalement pour pH 10,35, l'indicateur coloré convenable à son dosage est le pourpre de bromocrésol (jaune au-dessous de pH 5,2, pourpre en milieu alcalin au-dessus de pH 6,8).

On titre d'abord exactement une solution $(N + \epsilon) / 10$ de soude à l'aide de l'acide sulfurique N/10 en présence de ce pourpre de bromocrésol. Ici, le virage fut obtenu avec $9,50 \text{ cm}^3$ de soude $(N + \epsilon) / 10$.

On titre ensuite la solution d'acide sélénieux à vérifier à l'aide de cette même solution alcaline. Là, le virage fut obtenu avec $4,75 \text{ cm}^3$ de soude pour la première acidité à pH 5,23 et la neutralisation complète a nécessité exactement $9,5 \text{ cm}^3$ de soude $(N + \epsilon) / 10$, soit 10 cm^3 de soude N/10. La solution d'acide sélénieux préparée est donc rigoureusement décimormale.

Cette solution nous servira à préparer une solution renfermant $1/10^\circ$ de milligramme de sélénium par centimètre cube en diluant $12,66 \text{ cm}^3$ à 500 cm^3 avec de l'eau distillée.

2° PRÉPARATION D'UNE SOLUTION ÉTALON DE SÉLÉNIATE NEUTRE
DE POTASSIUM

Nous préparons d'abord l'acide sélénique suivant la technique de MEYER et MOLDENHAUER (154). A cet effet, une solution d'acide sélénieux (111 grammes d'anhydride sélénieux pour 100 cm^3 de solution) est traitée par une solution contenant 50 grammes d'acide chlorique. Ce réactif est obtenu lui-même par dissolution, à une douce chaleur, de 15 g. de chlorate de baryum pur, recristallisé, dans 400 cm^3 d'eau, refroidissement, addition de 27 g. d'acide sulfurique concentré préalablement étendu de 50 cm^3 d'eau. Après dépôt du sulfate de baryum, on introduit de petites quantités d'acide sulfurique jusqu'à ce que tout le baryum soit précipité; (il faut éviter d'avoir de l'acide sulfurique libre dans la solution).

On filtre alors et l'on introduit la solution d'acide chlorique dans la solution d'acide sélénieux par petites portions. Le liquide ainsi obtenu est concentré jusqu'à 300 cm³ environ (le chlore et son oxyde sont déplacés). On filtre sur amiante pour séparer le séléniate de baryum et on concentre davantage le filtrat par chauffage au bain-marie sous pression réduite (50 à 60 mm. de mercure) dans un ballon de 0,5 à 0,75 litre. Quand le dégagement de chlore est terminé et que le liquide est incolore, on poursuit la concentration au bain d'huile à 150° sous pression de 30 à 40 mm., jusqu'à production d'un léger nuage blanc. On obtient ainsi 190 à 200 grammes d'une solution à 95 % d'acide sélénique renfermant encore des composés chlorés et du séléniate acide de baryum.

Une seconde purification est indispensable. On y parvient en diluant cette solution de deux à trois fois son volume d'eau, ce qui provoque une forte élévation de température et la précipitation d'une petite quantité de séléniate neutre de baryum que l'on peut séparer par filtration après un repos de 24 heures. Le filtrat est concentré sous pression réduite à 150°. Le rendement est de 180 à 190 grammes en un acide à 85-90 % d'acide sélénique, ce qui équivaut à un rendement de 90-92 % par rapport à la théorie.

L'acide sélénique ainsi préparé nous a servi à faire du séléniate de potassium par neutralisation avec la potasse. La solution concentrée par chauffage, fournit des cristaux de séléniate anhydre SeO_4K^2 que l'on essore sur büchner, redissout, recristallise, essore à nouveau et dessèche à l'air libre. Ce séléniate pur (2 gr., 8008) est dissous dans de l'eau distillée (10.000 cm³) de telle sorte que la solution contienne 1/10 mg. de sélénium par centimètre cube.

3° ANALISCOMÈTRE JOUAN

Pour l'examen de la coloration des sols de sélénium, nous avons fait usage d'un colorimètre spécial, l'analyscomètre fabriqué par JOUAN (155), et dont voici le principe de fonctionnement.

Cet appareil comprend essentiellement deux cellules photoélectriques montées en opposition dans un circuit comprenant un rhéostat et un galvanomètre sensible dont l'aiguille se déplace devant une échelle graduée. Chacune des cellules est placée sur le trajet de deux faisceaux lumineux quasi équivalents émis par une lampe unique. Lorsque les cellules reçoivent directement les faisceaux lumineux, leur éclaircissement étant égal, les forces électromotrices dont elles sont le siège sont égales et s'annulent (par opposition); l'aiguille du galvanomètre est donc au zéro. Mais si l'on place un écran coloré devant une cellule et une cuve remplie d'eau distillée devant l'autre, les forces électromotrices diffèrent et (moyennant un réglage convenable de la résistance du circuit), la déviation peut prendre une valeur maximum, l'aiguille peut indiquer 100 par exemple. Enfin, lorsque la cuve contient non plus de

l'eau, mais une solution colorée de sélénium, elle intercepte une partie plus importante du flux lumineux et la déviation donnée par le galvanomètre est intermédiaire entre les valeurs extrêmes : 40 par exemple. Un choix convenable des solutions colorées de titre connu permet l'étalonnage de l'appareil.

Un addenda spécial fixera davantage les caractéristiques de cet instrument, mais il importe, dès l'instant, de bien noter que ses indications sont d'autant plus petites que la « coloration » de la solution examinée se rapproche de celle de l'écran. Autrement dit :

« Les indications de l'analyscomètre varient en sens inverse de la teneur des solutions en matière colorée. »

Recherche de l'écran le plus sensible

La première question qui se pose lors de l'emploi d'un « analyscomètre » est celle du choix de l'écran.

Si la stabilité des sols de sélénium l'avait permis, nous aurions volontiers choisi comme écran une cuve renfermant précisément un de ces sols lui-même, légèrement plus foncé que la plus foncée des solutions à examiner.

Cette condition n'étant pas réalisée, nous avons utilisé les écrans fournis par le constructeur, formés de simples plaques de verre colorées, et nous avons recherché systématiquement quel était celui fournissant le plus grand écart pour une même variation de concentration des sols de sélénium envisagés.

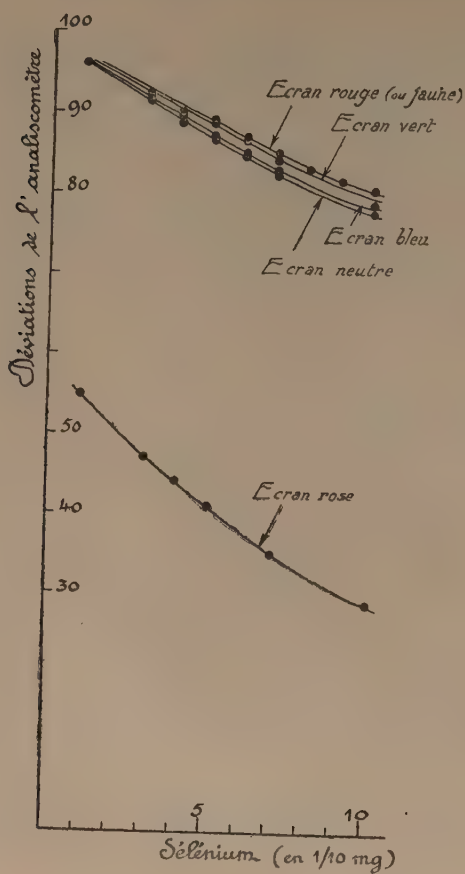
Le tableau ci-joint et les courbes qui l'accompagnent nous enseignent que c'est précisément l'écran rose qui est le plus adapté à nos mesures.

S'il ne permet pas l'utilisation totale de l'échelle du galvanomètre (avec l'eau distillée, la déviation maxima n'a été fixée qu'à la division 60), il conduit par contre à une courbe d'étalonnage de plus grande pente.

TABLEAU II

Déviation de l'analyscomètre en fonction de la concentration des sols de sélénium pour différents écrans

SOLUTION RENFERMANT PAR CM ³	ECRAN					
	ROSE	BLEU	VERT	NEUTRE	JAUNE	ROUGE
0,1 mg. de sélénium	54,5	96,25	96,25	95,5	96,5	96,5
0,2 » 	51	94,5	95	93,5	94	94
0,3 » 	47,5	92	92,25	91,25	92	91,75
0,4 » 	43,75	89,5	90	88,75	90	89,75
0,5 » 	40,75	87	88,25	86,75	88,5	88,5
0,6 » 	37,5	85	86,25	84,5	87	87
0,7 » 	34,75	82,75	84	82	84,75	84,75
0,8 » 	32,5	80,75	82,5	80	83,25	83,25
0,9 » 	30,75	79,25	80,75	78,75	81,75	81,75
1 » 	29	78,5	79,75	78	80,75	80,75



Courbe 1. — Sensibilité des différents écrans vis-à-vis de l'absorption de la lumière par les sols de sélénium.

III

ETUDE SUR LES SOLS DE SELENIUM

EXPERIENCES PRELIMINAIRES

PRÉCIPITATION DU SÉLÉNIUM PAR LE GAZ SULFUREUX

Suivant les conditions de concentration, de température et d'acidité, les sols de sélénium obtenus appartiennent à la variété rouge ou à la variété noire; leur stabilité est variable et s'améliore par adjonction d'un colloïde protecteur.

Ainsi, une solution d'acide sélénieux renfermant, pour 50 cm³, 25 mg. de sélénium n'est pas réduite par le gaz sulfureux à froid en l'absence de tout autre acide, alors que pour une concentration de 100 mg. de sélénium, celui-ci apparaît déjà avec 200 bulles de gaz : la formation du sol de sélénium n'est pas instantanée mais le milieu devient de plus en plus orangé, comme il ressort des mesures suivantes.

DÉVIATIONS DE L'ANALISCOMÈTRE	95	85	79	73	67	62	58	53	27	20	0
Après un temps <i>t</i> exprimé en minutes	ε	1	2	3	4	5	6	7	15	35	840

Après 840 minutes (14 heures), la pseudo-solution est aussi colorée que l'écran, puis elle devient plus rouge. Il n'y a pas encore floculation après 4 jours, mais elle est abondante au bout d'un mois sans que pour cela la coloration apparente du sel ait diminué.

Il semble qu'on assiste là à un double phénomène simultané : floculation progressive des micelles de sélénium après une certaine vie moyenne pendant que d'autres micelles prennent à leur tour naissance.

Quelles sont alors les meilleures conditions à réaliser pour pouvoir observer l'apparition de la totalité du sélénium sous forme colloïdale avant tout phénomène de floculation?

Si nous opérons sur 10 cm³ d'une solution étalon d'acide sélénieux correspondant à 10 mg. de sélénium et si nous réduisons par 500 bulles de gaz sulfureux après avoir dilué à 50 cm³, les faits expérimentaux suivants peuvent être retenus :

1° à froid, sans acide, pas de précipitation, même après 1 mois;

2° à froid, en présence de 5 cm³ d'acide chlorhydrique 12 N : pas de précipitation immédiate, ni après 8 heures. Après 22 heures, le

sol est orangé. Après 48 heures, il est rose. Puis la coloration s'accroît et l'on note une floculation;

3° à chaud, sans acide la réduction est lente.

DÉVIATIONS DE L'ANALISCOMÈTRE	81,5	78	75	74	72	70	60	55	42 et dépôt
Après un temps t exprimé en minutes	ε	5	15	25	35	45	90	120	1080

Après 1 mois : dépôt et coloration rose foncé.

4° à chaud, en présence de 5 cm³ de ClH 12 N; chauffage au bain-marie bouillant pendant 10 minutes, passage du gaz sulfureux, refroidissement : la déviation de l'analyscomètre est négative, car la solution colloïdale est plus foncée que l'écran rose. En remplaçant celui-ci par un écran rouge, on note :

DÉVIATIONS DE L'ANALISCOMÈTRE	22	56	63	71	74	79
Après un temps t exprimé en heures	ε	2,15	2,25	2,35	2,45	3

Il y a eu réduction instantanée, mais le sélénium se dépose rapidement et la solution s'éclaircit.

5° Si nous répétons la même expérience en faisant passer le gaz sulfureux d'abord, puis si nous chauffons 10 minutes au bain-marie et refroidissons aussitôt, les déviations de l'appareil sont à nouveau négatives pour l'écran rouge. La solution est donc encore plus colorée que la précédente, l'apparition des micelles a été plus complète, mais aussi le dépôt obtenu par floculation plus abondant que dans l'essai (4°) où nous avons fait passer le gaz réducteur *après* avoir chauffé.

Il faut donc faire passer l'anhydride sulfureux à froid, en milieu acide et déclencher la réduction au bain-marie. On obtient ainsi une formation complète de sélénium colloïdal, mais le sol obtenu n'est pas stable dans les conditions expérimentales ainsi précisées. Nous reviendrons plus loin sur la stabilisation de ce sol.

QUANTITÉS DE SÉLÉNIUM POUVANT ÊTRE DÉCELIÉES A L'ANALISCOMÈTRE

Reprenons les expériences ci-dessus avec des quantités décroissantes de sélénium.

1° *Essais avec 1 milligramme de sélénium.*

A froid, sans acide; pas de réduction,

A froid, en présence de 5 cm³ de ClH 12N : pas de réduction immédiate. Après 1 mois : léger dépôt jaunâtre.

A chaud, sans acide : pas de réduction.

A chaud, en présence de 5 cm³ de ClH 12N : réduction instantanée, mais solution peu stable.

DÉVIATIONS DE L'ANALISCOMÈTRE	56	58,5	62,5	64	66,5 et dépôt
Après un temps <i>t</i> exprimé en minutes	ε	5	15	35	45

Le précipité est nettement déposé au bout de 45 minutes.

2° Essais avec 1/10^e de milligramme de sélénium.

En milieu acide (5 cm³ de ClH 12N), à chaud.

DÉVIATIONS DE L'ANALISCOMÈTRE	84,5	84,5	83,5 et dépôt
Après un temps <i>t</i> exprimé en minutes	ε	15	75

3° Essais avec 1/100^e de milligramme de sélénium.

A chaud, en milieu acide :

Observation immédiate: 98 (l'appareil « à vide » étant réglé à 100).

Après 40 heures : léger dépôt jaunâtre.

L'analiscromètre permet donc de déceler des teneurs en sélénium variant de 1/100^e de milligramme au milligramme. Dans le cas des solutions plus concentrées, il y a intérêt à diluer préalablement de manière à augmenter la précision des mesures.

COURBE PROVISOIRE D'ÉTALONNAGE

Avant de connaître les conditions optima de microdosage du sélénium, nous avons eu besoin d'établir une courbe d'étalonnage de notre colorimètre. A cet effet, nous avons opéré dans un gros tube à essai de 20 cm. de long et de 2,1 cm. de diamètre la réduction (500 bulles de gaz sulfureux) d'une solution sélénieuse ainsi composée :

Solution étalon de SeO₃H²

(1 cm³ = 1/10 mg. Se) x cm³

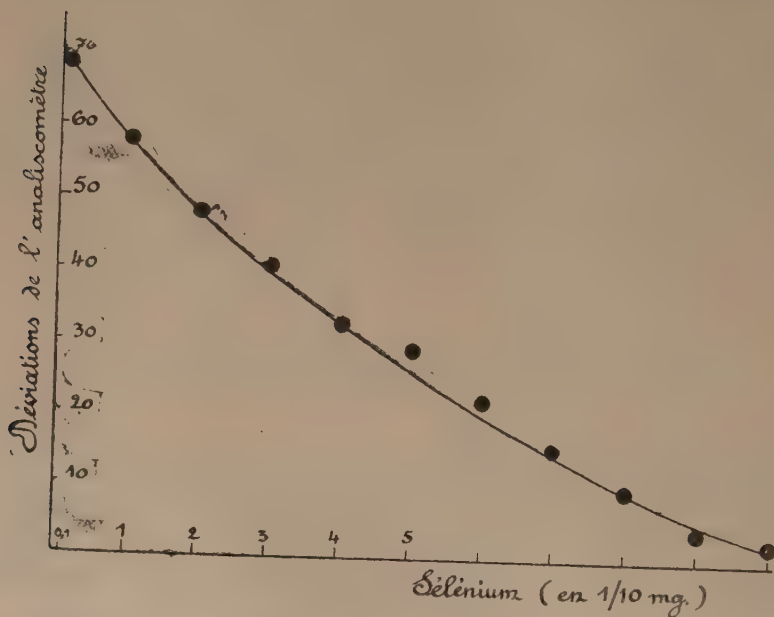
Solution de gomme arabique à 5 % 1 cm³

Acide chlorhydrique 12 N 5 cm³

Eau distillée q. s. p. 20 cm³

Nous avons chauffé 10 minutes au bain-marie bouillant, refroidi, puis examiné à l'analyscomètre par rapport à l'écran rose, la déviation dans le cas de l'eau pure étant amenée seulement à la valeur 71.

DÉVIATIONS DE L'ANALISCOMÈTRE	68,75	58	47,75	40,75	32,5	29	22	15,5	10	4	3
Quantité de sélénium en mg.	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1



Courbe 2. — Courbe provisoire d'étalonnage.

Les différents points du graphique correspondant se placent de part et d'autre de l'exponentielle plus rigoureuse que nous avons choisie pour courbe d'étalonnage. Les écarts sont imputables au manque de stabilité des sols, mais ils n'infirmen en rien les conclusions des études suivantes.

INFLUENCE DE DIVERS FACTEURS SUR L'APPARITION DU SELENIUM COLLOIDAL ET LA STABILITE DES SOLS OBTENUS

Cas de la réduction des solutions sélénieuses (Sélénium tétravalent)

AGENTS STABILISATEURS DES SOLS DE SÉLÉNIUM

Nous allons étudier ici l'action de diverses substances capables d'améliorer la stabilité des sols de sélénium et nous diviserons ces agents stabilisateurs en deux groupes :

1° les substances colloïdales communément désignées sous le nom de « colloïdes protecteurs ».

2° le glycérol (ou glycérine), substance non colloïdale, mais visqueuse et susceptible à ce titre de ralentir la sédimentation des micelles.

ROLE DES COLLOIDES PROTECTEURS

Gomme arabique.

Nous préparons une solution à 5% de gomme du Sénégal dans l'eau distillée. Nous ajoutons cette solution à la solution sélénieuse avant d'opérer la réduction, et nous l'employons en quantités variables en nous plaçant chaque fois dans les mêmes conditions, à savoir :

Durée de chauffage au bain-marie bouillant : 10 minutes.

Composition de la solution :

2 cm³ sol. étalon SeO^2H^2 (0,2 mg. Se).

5 cm³ ClH 12N.

sol. de gomme à 5%.

eau q.s.q. 20 cm³.

L'essai se résume ainsi, l'abréviation Z.C. représentant la zone claire observable à la surface du liquide après le début de sédimentation des micelles. La hauteur de cette zone est exprimée ici en millimètres.

Sol. de gomme à 5 %	1 cm ³	2 cm ³	5 cm ³
Observation immédiate	Rose	Rose	Rose
Après 50 minutes	Z. C. : 5	Z. C. : 4,5	Z. C. : 0
1 h. 45	Z. C. : 6	Z. C. : 5	Z. C. : 5
4 h.	Z. C. : 6 Solution sous- jacente limpide	Z. C. : 5 Petites granulations visibles dans le sol	Z. C. : 5,5 Granulations plus grosses
5 h.	Dépôt net	Petites ranulations et dépôt net	Granulations Dépôt léger

Au bout de 50 minutes, le sol de sélénium commence à flocculer; la quantité de sélénium n'est pas suffisante pour que l'on observe un dépôt immédiat, mais la partie supérieure de la solution s'éclaircit, les micelles de sélénium tombant petit à petit, et formant au bout d'un certain temps des amas plus importants avec 5 cm³ de solution de gomme qu'avec 2 cm³ et surtout 1 cm³. Ce dernier phénomène doit tenir en partie à l'action de l'acide chlorhydrique à chaud sur la gomme. Cependant, si l'observation est immédiate, on a intérêt à ajouter 5 cm³ de solution de gomme puisqu'au bout de 50 minutes, pour cette faible quantité de sélénium, le sol ne semble pas avoir changé de coloration dans son ensemble.

Gélatine.

La solution employée, à 5% dans l'eau distillée, est gélifiée à froid. Il faut la tiédir avant l'emploi.

Substituée à la gomme dans les opérations précédentes, elle conduit aux observations suivantes.

Sol de gélatine à 5 %	1 cm ³	2 cm ³	5 cm ³
Observation immédiate	Rose	Rose	Z. C. : 4
Après 50 minutes	Z. C. : 4,5 mm.	Z. C. : 4,5	Z. C. : 4
1 h. 45	Z. C. : 4,5	Z. C. : 4,7	Z. C. : 4,5
4 h.	Z. C. : 5 Solution sous- jacente limpide.	Z. C. : 5 Solution limpide	Granulations
5 h.	Z. C. : 8 Dépôt	Z. C. : 6 Dépôt	Z. C. : 5,5 Granulations Dépôt léger

Dans le cas, le sol de sélénium floccule plus lentement, les micelles s'agglomèrent en amas plus fins et le dépôt est beaucoup plus léger, surtout avec 5 cm³ de solution gélatineuse.

Gomme adragante.

La solution employée est à la concentration de 1% dans l'eau distillée.

Solution à 1 %	1 cm ³	5 cm ³
Observation immédiate	Rose	Rose
Après 3 heures	Pas de zone d'éclaircissement Pas de granulations	
Après 20 heures	Dépôt léger	Dépôt plus léger

Les micelles de sélénium ne s'agglomèrent donc pas en présence de gomme adragante mais, si la concentration en sélénium augmente, la stabilité devient moins bonne et l'on obtient un dépôt noirâtre (avec la gélatine, le dépôt reste rose).

Gélose (ou agar-agar).

On laisse gonfler l'agar-agar dans l'eau, puis on dilue pour avoir une solution à 2,5 %.

Les sols obtenus sont jaunes et flocculent au bout d'une heure.

Psyllium.

Des grains de psyllium étant mis à macérer dans l'eau froide, chaque grain s'entoure progressivement d'une zone mucilagineuse. On agite énergiquement, puis on prélève par décantation la couche visqueuse surnageante. On emploie 5 cm³ de cette solution pour 20 cm³ de la solution sélénieuse à réduire. On obtient une coloration légère à froid qui devient brune à chaud et, au bout de quelques heures, on observe un dépôt floconneux.

La meilleure stabilisation semble donc obtenue grâce à la solution de gélatine à 5 %, pour les faibles dilutions ou par la solution de gomme adragante à 1 %.

ROLE DU GLYCÉROL (OU GLYCÉRINE)

A côté de ces stabilisants colloïdaux, étudions les substances telles que la glycérine augmentant la viscosité.

Nos premiers essais ont porté sur des mélanges stabilisants à base de glycérine et de colloïde protecteur.

Voici quelques-unes de nos observations :

	5 cm ³ gélatine à 5 % + 1 cm ³ de glycérine	5 cm ³ gélatine à 5 % + 3 cm ³ glycérine
Observation immédiate	Rose jaune	Rose jaune
Après 1 heure	Z. C. : 0	Z. C. : 0
Après 16 heures	Z. C. : 7 Granulations Dépôt	Z. C. : 12 Fines granulations Dépôt

	2 cm ³ gomme adragante + 1 cm ³ de glycérine	5 cm ³ gomme adragante + 3 cm ³ glycérine
Observation immédiate	Rose	Rose
Après 4 heures	Rose	Dépôt imperceptible
Après 16 heures	Z. C. : 17 Solution sous-jacente limpide Léger dépôt. Quelques granulations à la base	Dépôt imperceptible
Après 4 jours	Quelques granulations à la base	Pas de granulations
Après 6 jours	Quelques granulations déposées	Dépôt très léger

Le meilleur stabilisant serait le mélange de 5 cm³ d'une solution de gomme adragante à 1% et de 3 cm³ de glycérine pour 20 cm³ de la solutions sélénieuse. Le sol de sélénium obtenu dans ces conditions reste rose et les micelles ne s'agglomèrent pas. Mais nous verrons que la gomme est attaquée à chaud en milieu très acide et qu'elle donne une coloration brune nuisible au dosage colorimétrique. C'est pourquoi nous allons utiliser la glycérine seule, celle-ci n'étant pas attaquée dans un milieu plus acide à la température du bain-marie.

GLYCÉRINE PURE	1 cm ³	3 cm ³
Observation immédiate	Rose	Rose un peu jaunâtre
Après 3 heures	Z. C. : 1	Z. C. : 1
Après 18 heures	Très léger dépôt	Dépôt imperceptible

Avec 3 cm³ de glycérine pour 20 cm³ de solution, la coloration est très légèrement jaunâtre et la stabilité n'est pas meilleure qu'avec 1 cm³.

Dorénavant, nous allons maintenir la coloration du sol de sélénium par 1 cm³ de glycérine chimiquement pure pour 20 cm³ de solution sélénieuse à réduire.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Si nous réduisons une solution d'acide sélénieux par l'anhydride sulfureux en milieu chlorhydrique, à partir de 70% d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$), en opérant au bain-marie bouillant, nous observons l'apparition d'une coloration brune.

L'expérience répétée à température inférieure donne la coloration rose normale des sols de sélénium, mais cette coloration vire au rose jaunâtre après trois minutes de chauffage à 90°, puis à l'orangé à 95°; finalement, elle devient brune comme dans le premier cas après cinq minutes à cette même température.

Cette coloration brune n'est pas apparue en milieu moins acide, ni en présence de glycérine seule; nous l'avons notée seulement avec le mélange de gomme adragante et de glycérine. Il semble donc que la gomme adragante soit ici la cause de cette coloration gênante.

Si au contraire on supprime la glycérine, la coloration d'abord rose jaunâtre s'éclaircit, puis à 1 centimètre au-dessus du niveau de la solution, se forme un anneau rose de sélénium, dont on peut expliquer la genèse par formation transitoire de chlorure de sélénium dans le milieu fortement chlorhydrique, entraînement de ce chlorure à l'ébullition et réduction subséquente en sélénium rose par la vapeur d'eau surmontant la solution.

Ces quelques considérations montrent l'importance de la température sur la réduction de l'acide sélénieux, et l'évolution de la coloration des sols obtenus, cette évolution prenant plus d'ampleur en milieu plus acide et sans stabilisant. On voit d'autre part la glycérine protéger le sélénium en milieu très acide, en empêchant sa volatilisation dans ces conditions tout en améliorant la stabilité du sol.

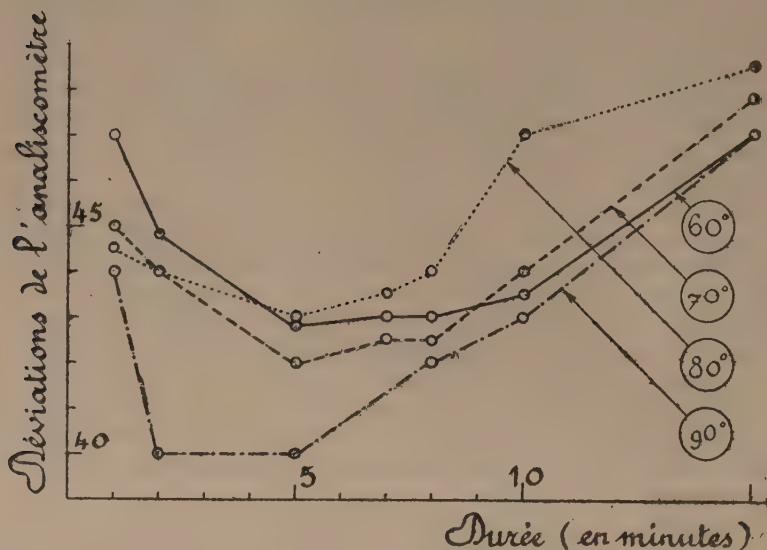
Ces expériences furent entreprises d'abord sur des solutions renfermant 0,263 milligramme de sélénium pour 20 cm³. En opérant sur des solutions plus riches, nous avons noté constamment, toutes choses égales d'ailleurs, une tendance croissante du sélénium rouge à se transformer en sa variété noire.

Ceci nous a conduit à étudier plus systématiquement l'influence de la température et de la durée de chauffage dans la réduction d'une solution d'acide sélénieux. A cet effet, nous avons opéré la réduction de 2 cm³ de solution d'acide sélénieux (0,263 mg. Se) par 0,20 g. de métabisulfite de sodium en présence de 11 cm³ d'acide chlorhydrique 11 N. et de 1 cm³ de glycérine pour un volume total de 25 cm³.

Le tableau ci-joint donne les déviations fournies par l'analysomètre dans les divers cas examinés :

Durée de chauffage (en minutes)

	1	2	5	7	8	10	15
A 60°	47	44,75	42,75	43	43	43,5	47
A 70°	45	44	42	42,5	42,5	44	47,75
A 80°	44,5	44	43	43,5	44	47	48,5
A 90°	44	40	40	41	42	43	47



Courbe 3. — Influence de la température et de la durée de chauffage sur la réduction des solutions d'acide sélénieux par l'acide sulfureux.

Ce tableau numérique et mieux encore sa traduction graphique font apparaître une évolution toute spéciale des sols de sélénium qui n'a fait jusqu'alors, semble-t-il, l'objet d'aucune relation.

Cette évolution est caractérisée par l'existence d'une sorte d'arrêt dans le pouvoir absorbant de la solution vis-à-vis de la lumière entre des temps compris entre cinq et huit minutes après le début de la réduction. Le simple examen visuel montre d'abord, à partir de l'origine des temps, le développement d'une coloration orangée de plus en plus intense et rose, puis un « éclaircissement » du sol, c'est-à-dire une transformation de son aspect nettement colloïdal, opalescent, en un aspect plus limpide, rappelant celui des solutions vraies. Durant cette période d' « éclaircissement », la couleur s'oriente vers des nuan-

ces plus violacées, l'absorption du flux lumineux par le sol ne cessant de présenter une valeur constante. Après quoi, la nuance évoluant vers la coloration du sélénium noir, le pouvoir absorbant décroît, ce que le colorimètre démontre mieux encore par un relèvement de ses indications.

La présence d'un palier dans la courbe représentative du phénomène global est vraisemblablement le résultat de deux phénomènes simultanés, de répercussions opposées sur le pouvoir absorbant vis-à-vis de la lumière :

a) l'apparition progressive de la totalité du sélénium sous forme micellaire par action chimique réductrice.

b) l'accroissement progressif de la dimension de ces mêmes micelles aux dépens de leur nombre.

Ce dernier phénomène (b), d'ordre physique, serait accompagné de la transformation allotropique du sélénium rouge en sélénium noir et suivi, à plus ou moins longue échéance, de la floculation des micelles ayant acquis une dimension suffisante.

L'importante observation que nous venons ainsi de relater appelle immédiatement deux questions :

1° La présence d'un palier sur la courbe

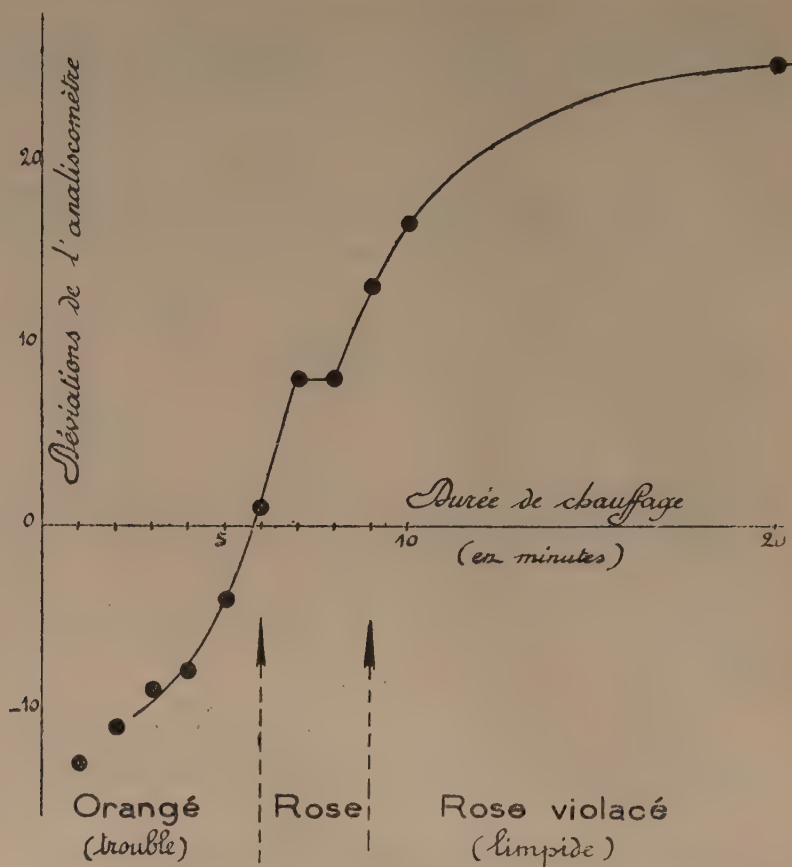
Déviation de l'analiscromètre = f (temps de chauffage)

Est-elle encore visible dans le cas de solutions plus riches en sélénium que les précédentes?

2° Existe-t-il un moyen pratique d'augmenter la durée de ce palier?

Pour apporter une réponse à la première question, il suffit de répéter à 70° par exemple et pour une solution contenant 1,5 mg. de sélénium pour 25 cm³, l'un des essais précédemment décrits en notant soigneusement les déviations de l'analiscromètre de minute en minute ou mieux encore en procédant à autant d'essais distincts que l'on désire préciser de points sur la courbe représentative du phénomène. Voici les déviations observées :

TEMPS DE CHAUFFAGE (en minutes)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20
Déviation de l'analiscromètre	-13	-11	-9	-8	-4	1	8	8	13	16,5	25



Courbe 4. — Déviations de l'analysomètre en fonction de la durée de chauffage.

La courbe ci-jointe montre encore nettement l'existence du palier en question entre les temps $t = 7$ et $t = 8$ minutes. L'ordonnée des points extrêmes de ce palier n'est cependant plus comme ci-devant une ordonnée minimum, la branche de courbe qui le précède est ascendante dès le temps $t = 1$ minute, ce que l'on peut interpréter, semble-t-il, par une apparition à la fois plus massive et plus précoce du sélénium colloïdal dans le cas des solutions concentrées. Le phénomène que nous avons désigné plus haut sous la lettre (a) est alors en avance sur le phénomène (b); le palier « résultant » est raccourci.

La réponse à la seconde question est apportée moyennant un tour de main très simple qui s'inspire du principe de la trempe des alliages

métalliques et qui consiste à refroidir le plus rapidement possible le tube à réaction dès sa sortie du bain-marie bouillant.

Les expériences préliminaires ayant démontré le bénéfice réalisable à la température de 70°C quant à la longueur du palier dès le temps $t = 7$ minutes, nous avons adopté précisément 70° pour température de réduction et 7 minutes pour durée de chauffage. Dans ces conditions, la « trempe » nous a permis de maintenir la déviation de l'analysomètre pour un même essai entre les valeurs 42,50 et 42,75 par exemple pendant une durée de trente minutes.

Il convient donc d'opérer dans un thermostat. Le modèle importe peu. Celui que nous avons dû construire est décrit dans une annexe à la fin de cette publication. Ses dimensions dépassent largement celles de l'appareil qui nous aurait suffi, mais elles devaient permettre ultérieurement d'autres recherches dans le même laboratoire. Le lecteur en retiendra simplement le dispositif de régulation.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ACIDE

Dans ce chapitre, nous ne tenons pas compte de l'acidité due à l'anhydride sulfureux. Nous opérons en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique de densité $d = 1,19$, la réduction de 2 cm^3 de solution d'acide sélénieux par 500 bulles de gaz SO_2 , après avoir ajouté 1 cm^3 de glycérine pour 25 cm^3 de solution totale. Nous maintenons les conditions optima précédentes : température de 70°C , 7 minutes de chauffage au bain-marie bouillant, refroidissement rapide.

Le tableau suivant donne, en millimètres, la hauteur de la zone claire (Z.C.) observable dans les tubes à réaction après un repos de 18 heures à la température du laboratoire.

Volume de solution de ClH ($D = 1,19$) pour un volume total de 25 cm^3	5 cm^3 soit 20 %	7,5 30 %	10 40 %	12,5 50 %	15 60 %	17,5 70 %	20 80 %
Z. C. : (en millimètres)	8	4,5	5	11	15	7	8

A partir d'une concentration de 50% en acide chlorhydrique (correspondant à 18,615% de ClH vrai, soit à une normalité 6,06 N), la solution est de plus en plus colorée pour devenir rose jaunâtre si l'on atteint 70%, mais le précipité obtenu au bout de quelques jours n'est pas plus abondant; le sélénium a donc été aussi complètement précipité pour 40% d'acide chlorhydrique que pour des concentrations supérieures pour lesquelles on a par contre des pertes par volatilisation du chlorure de sélénium.

Pour 20 et 30% d'acide chlorhydrique, la coloration obtenue est moins intense et la solution est moins stable que pour 40%.

Pour cette concentration de 40% on note également un dépôt au bout de quatre jours, dépôt qui semble plus abondant et surmonté d'un liquide plus rose que pour 30%.

L'acidité la plus convenable pour la précipitation du sélénium correspond ainsi à 40% de solution d'acide chlorhydrique de densité 1,19, soit à 10 cm³ d'acide 12 N pour 25 cm³ de solution. L'acidité potentielle du milieu est alors voisine de 5 N.

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDE

Une étude systématique de la nature de l'acide devrait tenir compte de l'acidité ionique des milieux préparés, mais on sait que cette notion, couramment traduite en notation pH, perd son véritable sens physico-chimique dès que l'on s'adresse à des solutions très concentrées en acide. Nous nous bornerons en conséquence à l'étude des milieux de normalité 5N obtenus par addition de différents acides. Ces milieux sont obtenus, pour un volume total de 25 cm³, par introduction :

a) de 10 cm³ d'acide chlorhydrique 12 N (solution pure commerciale de densité $d = 1,19$, à 443 g. de gaz ClH pour 1.000 cm³);

b) de 11 cm³ d'acide chlorhydrique 11 N (solution commerciale de densité $d = 1,17$);

c) de 3,25 cm³ d'acide sulfurique pur à 66° Bé ($d = 1,84$);

d) de 13,35 cm³ d'acide bromhydrique 9 N (légèrement coloré par le brome.

L'examen des colorations à l'analyscomètre et l'examen de la sédimentation des solutions obtenues en présence de ces divers acides ont fourni les résultats suivants :

	Lecture à l'analyscomètre après 7 minutes	Hauteur de la zone claire (Z. C.) après un repos de	
		3 heures	4 heures
Solution chlorydrique	39	3 mm.	4 mm.
Solution bromhydrique	37	4 mm.	5 mm.
Solution sulfurique	44,5	2 mm.	2,5 mm.

La réduction est donc sensiblement équivalente avec les acides ClH et BrH, mais ce dernier acide apporte la coloration propre du brome. La réduction semble plus lente avec l'acide sulfurique mais la stabilité est meilleure.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SEL (EFFET DE SEL)

Il est intéressant d'étudier l'influence du chlorure de sodium. Si nous avons, en effet, à réduire une solution pauvre en acide sélénieux, mais riche en acide chlorhydrique, nous devrions la concentrer par évaporation après l'avoir neutralisée par la soude pour éviter la volatilisation de l'anhydride sélénieux en milieu chlorhydrique; la solution renfermerait alors des quantités relativement considérables de chlorure de sodium.

Or l'expérience prouve que le chlorure de sodium, même si la solution est à la limite de la saturation, n'influe pas sur la réduction de l'acide sélénieux.

Ainsi une solution composée de 2 cm³ de solution étalon d'acide sélénieux, 10 cm³ d'acide chlorhydrique 12 N et 1 cm³ de glycérine montre après réduction par le gaz sulfureux et repos de 4 heures une zone claire de 4 millimètres de hauteur comme dans le cas d'une solution comparable additionnée (pour un volume total toujours égal à 25 cm³) de 1 gramme ou de 1 g., 25 (quasi-saturation) de chlorure CINa pur.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SÉLÉNIUM

Nous opérons dans les mêmes conditions avec des teneurs variables en sélénium.

Avec 1/100 mg. de sélénium : sol stable.

Avec 1/10 mg. de sélénium : éclaircissement à la partie supérieure après 10 minutes; précipité net après 1 h. 15.

Avec 1 mg. de sélénium : éclaircissement à la partie supérieure après 5 minutes; précipité net après 45 minutes.

La dilution augmente la stabilité des sols de sélénium.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN RÉDUCTEUR

Deux réducteurs ont été retenus par ces essais : l'hydroxylamine sous forme de chlorhydrate et l'anhydride sulfureux sous forme gazeuse ou à l'état de métabisulfite de sodium.

Anhydride sulfureux.

La précipitation est moins abondante avec 500 et 700 bulles de gaz sulfureux qu'avec 1.000 bulles. Ainsi, pour une concentration optimum en acide correspondant à un milieu 5 N, ce qui est réalisé par addition de 11 cm³ d'acide chlorhydrique 11 N pour 25 cm³ de solution, et pour un chauffage de 7 minutes à 70°C., les lectures à l'analyscomètre sont les suivantes :

Avec 500 bulles de gaz SO ² :	54,5
700	54
1.000	53

Mais l'emploi de l'anhydride sulfureux sous forme gazeuse présente l'inconvénient d'un réglage précis peu commode. A la sortie du siphon d'anhydride, il est évidemment possible de disposer un flacon laveur à acide sulfurique servant de compte-bulles, mais la purge d'air peut n'être pas réalisée d'une manière égale dans chaque essai. D'autre part, comme il est fastidieux de compter un grand nombre de bulles, l'opérateur a tendance à remplacer ce comptage par la mesure du temps de passage du courant gazeux pour une ouverture donnée du robinet-pointeau du siphon; ce procédé ne garantit aucunement contre les risques d'arrêt fortuit ou les variations brusques de débit.

Il est donc préférable de recourir à la forme solide de l'anhydride sulfureux, le métabisulfite de sodium.

Métabisulfite de sodium.

Ce composé bien cristallisé est stable en flacon convenablement bouchés. Dissous dans l'eau, il engendre de l'acide sulfureux par adjonction d'acide fort.

Le produit utilisé titrait 51,62% d'anhydride sulfureux. Nous l'avons ajouté en quantités croissantes à des solutions d'acide sélénieux acidifiées par l'acide chlorhydrique.

Pour des solutions sélénieuses préparées comme ci-dessus les mesures à l'analyscomètre ont donné les résultats suivants :

Métabisulfite pour 25 cm ³ (en grammes)	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
Déviations de l'analyscomètre	53,5	53	54	55,5	55,5

La réduction est donc plus complète avec 0,20 gramme de métabisulfite et la coloration est la plus stable.

Hydroxylamine.

L'hydroxylamine est avec l'anhydride sulfureux un des réducteurs les plus employés dans la réduction des solutions d'acide sélénieux. La réaction est cependant plus lente.

Les auteurs américains opèrent au bain-marie pendant une heure, puis ils attendent une nuit pour que la précipitation soit complète. Ils ont soin d'opérer dans un flacon légèrement bouché pour éviter l'entraînement du sélénium par le courant d'azote libéré simultanément. En effet, la réaction est la suivante :



Nous avons employé une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10% et nous avons cherché à déterminer par trois séries d'expériences l'acidité optimum pour la réduction et la quantité de réducteur la plus convenable.

		SOLUTION DE CHLORHYDRATE D'HYDROXYLAMINE A 10 %		
		1 cm ³	2 cm ³	3 cm ³
Acide chlorhydrique (d 1,19)	1 cm ³	2 h. 30 : rien	2 h. 30 : légèrement rose	2 h. 30 : rose
	2 cm ³	30 m. : à peine coloré	30 m. : légèrement rose	30 m. : plus rose
	3 cm ³	30 m. : légèrement rose	30 m. : rose	30 m. : rose net

La réduction est plus complète avec 3 cm³ d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine et en présence de 3 cm³ d'acide chlorhydrique 11 N.

En opérant la réduction à 80°, la coloration rose apparaît nettement au bout de 30 minutes, elle s'accroît en chauffant plus longtemps et atteint son maximum d'intensité au bout d'une heure.

A 90°, la coloration, très légère au bout de 5 minutes, arrive au maximum en 35 minutes.

La réduction est totale au bout de 8 minutes à 99°.

Ainsi, la réduction par le chlorhydrate d'hydroxylamine est nettement plus lente qu'avec l'anhydride sulfureux; elle exige un chauffage prolongé à température plus élevée, ce qui risque : 1° d'entraîner des pertes par volatilisation d'anhydride sélénieux dans ce milieu acide; 2° de transformer le sélénium rouge en sa variété noire, phénomène d'autant plus sensible que les quantités de sélénium sont supérieures à 0,2 milligramme.

En plus de la rapidité de la réduction et du non entraînement du sélénium par un courant gazeux, l'anhydride sulfureux sous sa forme de métabisulfite de sodium offre l'avantage d'être bon marché et d'un approvisionnement facile.

PROTOCOLE DÉFINITIF

Après étude de l'influence des facteurs de l'apparition du sélénium colloïdal et de la stabilité des sols obtenus à partir des solutions d'acide sélénieux ou de sélénites, nous avons adopté pour la suite de nos recherches des conditions expérimentales rigoureusement déterminées et décrites ci-après :

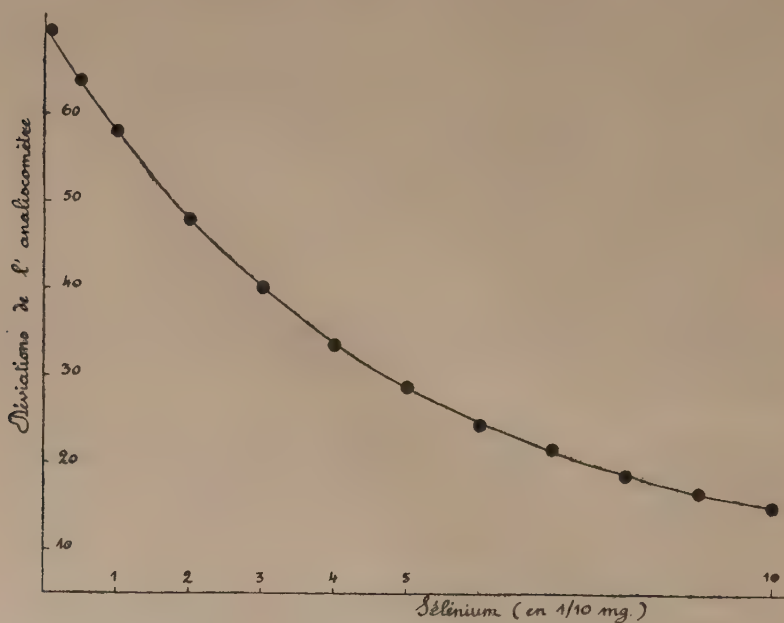
« A la solution d'acide sélénieux (ou de sélénite), ajouter successivement 11 cm³ d'acide chlorhydrique de $d = 1,17$ (11 N), 1 cm³ de glycérine et quantité d'eau suffisante pour compléter au volume total de 25 cm³. Dissoudre dans cette solution 0,20 g. de métabisulfite de sodium et porter pendant 7 minutes dans un thermostat réglé à 70° C. Refroidir aussitôt sous un courant d'eau froide. Examiner au colorimètre. Rapporter sur une courbe d'étalonnage la déviation observée. »

La courbe 5 ci-jointe résulte de l'application de ce protocole à des solutions de concentration connue en acide sélénieux, les observations étant faites avec l'analyscomètre de JOUAN, l'écran rose du constructeur étant placé à gauche et la solution à droite dans une petite cuve à faces parallèles de 5 mm. d'épaisseur utile. Le réglage de l'appareil est effectué de telle sorte que l'aiguille du galvanomètre soit au zéro lorsque les flux lumineux frappent directement les cellules et marque la déviation 70 lorsque l'écran rose et la petite cuve remplie d'eau distillée interceptent au contraire ces mêmes flux.

Concentration de la solution en milligrammes de sélénium (a)

Déviations de l'analyscomètre (b)

(a)	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
(b)	69,5	67,5	63,75	60	58	47,75	40	33	28,75	24	21,75	18,5	16,5	15



Courbe 5. — Courbe définitive d'étalonnage.

Pour des teneurs en sélénium de 0,05 mg. la teinte observée est légère. Pour des teneurs inférieures on n'observe même qu'une opalescence.

CONCLUSION

Par l'étude détaillée de la réduction de l'acide sélénieux, par celle des conditions expérimentales rigoureuses nécessaires pour la reproductibilité des mesures, le lecteur aura pu voir dans ce chapitre la différence de technique séparant la méthode de COUSEN de la nôtre.

Le tableau suivant résume la question :

TABLEAU III

*Comparaison de la méthode de Cousen
et de la méthode proposée pour la réduction des solutions sélénieuses*

	MÉTHODE DE COUSEN	MÉTHODE PROPOSÉE
Réducteur	Chlorhydrate de phénylhydrazine à froid	Métabisulfite de sodium à 70° C
Conditions de la réduction	15 minutes	7 minutes
Examen colorimétrique	En tubes d'épaisseur et de colora- tion approximativement identiques	En cuve à faces parallèles au moyen de l'analysomètre de Jouan
Limite inférieure d'application	0,023 mg. Se	0,01 mg. Se
Erreurs relatives	Jusqu'à 33 % pour 0,3 mg. Se	1 à 2 % de 1 à 0,1 mg. Se 2 à 50 % de 0,1 à 0,02 mg. Se

La méthode proposée offre le double avantage d'une sensibilité et d'une précision accrues :

1° elle est *sensible* puisque l'appareil et les manipulations décrites permettent l'observation d'une coloration pour des teneurs en sélénium s'abaissant jusqu'au centième de milligramme;

2° elle est *précise* comme on peut s'en rendre compte sur la courbe étalon où nous avons tenu à porter ceux de nos « pointés » qui se sont écartés le plus de la courbe idéale.

Dans les cas les plus défavorables, entre 1 et 0,1 mg. de sélénium, nous aurions trouvé par exemple 0,61 mg. au lieu de 0,6 et 0,69 pour 0,70; l'erreur relative s'établit ainsi à la valeur de + 1,5%.

Pour des teneurs beaucoup plus faibles en sélénium, la pente de la courbe devient plus grande et la reproductibilité des résultats moins parfaite. L'ensemble de nos mesures nous permet d'évaluer de + 2 à

$\pm 50\%$ l'erreur relative pour des teneurs en sélénium décroissant de 0,1 à 0,01 mg.

Cas de la réduction des solutions séléniques (Sélénium hexavalent)

L'acide (ou l'ion) sélénique n'est pas réduit directement par l'anhydride sulfureux. Il doit au préalable être amené à l'état d'acide (ou d'ion) sélénieux.

Le procédé le plus courant consiste à faire bouillir la solution sélénique avec l'acide chlorhydrique. Mais on sait que cette réaction est réversible.



Quelles perturbations peut apporter un grand excès d'acide chlorhydrique par rapport aux composés séléniés en présence?

Afin d'étudier expérimentalement ce problème, nous avons d'abord préparé, par dilution convenable d'une solution pure et contrôlée par dosage gravimétrique, une solution de séléniate de potassium renfermant 0,1 mg. de sélénium par cm^3 .

Prenons 3 cm^3 de cette solution, traitons-les par 11 cm^3 d'acide chlorhydrique 11 N pendant 30 minutes au bain-marie bouillant. Ajoutons alors onze autres cm^3 d'acide chlorhydrique, 0,20 g. de métabisulfite et portons le tube pendant 7 minutes à 70° . La coloration obtenue est jaune et non pas rose comme on devrait s'y attendre pour la teneur indiquée en sélénium.

De nombreuses expériences répétées avec du séléniate de potassium dans les mêmes conditions nous ont toujours donné ainsi une coloration jaune. Des essais parallèles, effectués sur des solutions non plus séléniques (SeO_4), mais sélénieuses (SeO_3), ayant aussi montré cet affaîssement de la coloration, nous en avons conclu que le milieu était trop fortement chlorhydrique.

Dans une série d'expériences, la réduction en acide sélénieux ayant été conduite en présence d'un excès d'acide chlorhydrique comme ci-dessus (30 minutes au bain-marie bouillant), replaçons-nous dans les conditions décrites en dernier lieu pour la précipitation d'une solution sélénieuse :

a) 1 cm^3 d'une solution de séléniate de potassium + 11 cm^3 d'acide chlorhydrique, abandon 15 minutes à froid, agitation, addition de 12 cm^3 d'eau, 1 cm^3 de glycérine, 0,20 g. de métabisulfite et chauffage pendant 7 minutes à 70° ; la déviation observée à l'analyscomètre correspond à une teneur de 0,1 mg. de sélénium.

b) 1 cm^3 de la solution de séléniate + 5 cm^3 d'acide chlorhydrique, abandon 15 minutes à froid, agitation, addition de 6 cm^3 d'acide ClH pour ramener l'acidité de la solution à 5 N, etc. On observe la même déviation à l'analyscomètre.

Ces deux essais démontrent que :

1° Tout le sélénium d'une solution séléniue peut apparaître sous forme colloïdale après réduction dans un milieu d'acidité 5 N.

2° Il est indifférent d'ajouter la quantité d'acide chlorhydrique en une seule fois ou en deux fois.

3° A la rigueur, une quantité d'acide chlorhydrique de 5 cm³ suffirait pour la réduction de 1 cm³ de solution séléniue (à 0,1 mg. Se par cm³), mais en ajoutant 11 cm³ en une seule fois la normalité convenable est atteinte, en même temps que l'équilibre est déplacé dans le sens convenable même si le volume de la solution séléniue augmente.

Au sujet de cette réduction, nous avons étudié un mémoire publié par Dolique en 1936 (75). L'auteur constate d'abord que la réduction de l'acide séléniue est plus complète si l'on opère avec l'acide chlorhydrique concentré, mais aussi qu'un temps de chauffage trop prolongé est défavorable. Ceci tient au départ de l'acide chlorhydrique du milieu réactionnel par chauffage.

Il semble donc, dans le cas présent, qu'il soit a priori préférable de maintenir l'excès d'acide concentré mais d'opérer à froid. Effectivement, en nous plaçant dans ces conditions, nous avons obtenu la réduction complète au bout de 15 minutes à froid puisque nous avons retrouvé tout le sélénium mis en jeu, et qu'en laissant la réduction se poursuivre trente minutes ou une heure nous avons obtenu les mêmes résultats.

Si nous prenons au contraire un grand volume de solution de séléniue, 10 cm³ par exemple, sans augmenter aucunement la quantité d'acide chlorhydrique pour ne pas dépasser le volume final de 25 cm³, la réduction est incomplète, l'acide chlorhydrique se trouvant trop dilué :

10 cm³ d'une solution de séléniue, 11 cm³ d'acide chlorhydrique, abandon 15 minutes à froid, addition de 3 cm³ d'eau distillée, 1 cm³ de glycérine, 0,20 g. de métabisulfite de sodium et chauffage (7 minutes à 70°). La coloration obtenue est rosé faible. Ce n'est qu'en continuant à chauffer au bain-marie que l'acide chlorhydrique réduit davantage le séléniue en sélénite d'où l'obtention d'une solution de plus en plus rouge sous l'action du métabisulfite présent.

Il faut donc concentrer suffisamment la solution de séléniue avant de la réduire par l'acide chlorhydrique concentré. Concentrons par évaporation 10 cm³ de la solution de séléniue à 2 cm³, ajoutons 11 cm³ d'acide chlorhydrique, abandonnons 15 minutes à froid et réduisons par le métabisulfite de sodium. Nous obtenons une coloration rouge et une lecture de l'analysomètre de 15 correspondant à 1 mg. de sélénium.

Il semblerait plus simple d'opérer la réduction de l'acide séléniue à chaud car, avec les faibles quantités de sélénium que nous employons, nous pouvons être certains d'avoir toujours un excès d'acide chlorhydrique, même si celui-ci est éliminé en partie par le chauffage. Mais

on sait qu'en milieu chlorhydrique l'acide sélénieux formé est entraîné à la température du bain-marie; l'expérience suivante le démontre d'ailleurs :

Réduisons par 0,20 g. de métabisulfite de sodium, un mélange composé de 10 cm³ de la solution de séléniate à 0,1 mg. de sélénium par cm³, 11 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, 3 cm³ d'eau distillée et 1 cm³ de glycérine. Au bout de 7 minutes à 70°, la coloration est à peine rosée.

Après 10 minutes : coloration rose

Après 13 — — — orangée.

18 — — — plus foncée.

20 — — — rougeâtre.

36 — — — rouge.

La coloration obtenue après 30 minutes est moins intense (déviations 17), que celle donnée par la même quantité d'acide sélénieux (déviations 15), et elle n'augmente pas d'intensité en continuant à chauffer. La réduction de l'acide sélénique a donc été complète, mais il y a eu perte en sélénium par volatilisation au départ de ce milieu fortement chlorhydrique.

Il est donc indispensable de concentrer à un petit volume la solution sélénique et d'effectuer cette concentration en milieu neutre si la solution initiale est trop chlorhydrique.

Pour savoir à quel volume maximum nous devons amener la solution, nous comparons les résultats des dosages de la solution titrée de séléniate de potassium à ceux donnés par une solution de même titre d'acide sélénieux. Jusqu'à 3 cm³ de séléniate pour 11 cm³ d'acide chlorhydrique, les déviations données par l'analyscomètre sont les mêmes dans les deux cas. A partir de 4 à 5 cm³ de solution de séléniate les résultats sont inférieurs à ceux donnés par les mêmes quantités d'acide sélénieux, mais en concentrant à 3 cm³ avant d'opérer la réduction, tous les résultats sont identiques. Ceci nous a conduit à préciser ainsi le *mode opératoire pour le dosage du sélénium dans un séléniate* :

« Neutraliser la solution, si son volume est supérieur à 3 cm³, puis concentrer à 3 cm³ par chauffage. Ajouter 11 cm³ d'acide chlorhydrique 1:1 N et abandonner 15 minutes à froid pour que la réduction de l'acide sélénique soit totale. Ajouter alors 1 cm³ de glycérine, et de l'eau distillée pour avoir un volume total de 25 cm³ et une acidité 5 N.

Continuer le dosage comme il est prescrit d'autre part (voir page 67) au sujet des solutions sélénieuses.»

IV

**ETUDE SUR L'ENTRAÎNEMENT DU SELENIUM
SOIT AUX DEPENS DES SOLUTIONS
DE SELENIUM TETRAVALENT OU HEXAVALANT
SOIT AUX DEPENS DES SUSPENSIONS
DE SELENIUM ELEMENTAIRE**

Différents auteurs étudiant l'évaporation de solutions sélénieuses en milieu acide chlorhydrique ont constaté des pertes plus ou moins importantes de sélénium; pour les éviter, ils opèrent en milieu neutre (82) (156) (157) (158) (52) (123). LYONS (159) constate des pertes de sélénium par volatilisation lorsqu'il évapore une solution nitrique avec de l'acide chlorhydrique.

Mlle BLOT (160), en chauffant au bain-marie de l'anhydride sélénieux avec de l'eau régale, ne retrouve pas de sélénium. Le chlorure de sélénium formé a dû se volatiliser.

Ces considérations, ainsi que notre connaissance de l'entraînement du sélénium par l'acide bromhydrique, nous ont amené à étudier l'importance de cet entraînement en milieu acide et halogéné.

Nous étudierons d'abord le cas des solutions sélénieuses, puis celui des solutions séléniques.

**Entraînement
aux dépens des solutions sélénieuses $\text{Se} + \text{IV}$**

**NON ENTRAINEMENT DE L'ACIDE SÉLÉNIEUX
DE SES SOLUTIONS AQUEUSES PURES**

5 cm³ d'une solution d'acide sélénieux renfermant 0,5 mg. de sélénium sont additionnés de 50 cm³ d'eau distillée dans un appareil à distiller. On chauffe et on recueille 40 cm³ dans de l'eau bromée. Le distillat, additionné d'acide chlorhydrique et de métabisulfite de sodium ne donne rien à chaud. D'ailleurs le résidu de distillation, après réduction, donne 0,5 mg. de sélénium. Donc le sélénium n'a pas été entraîné à partir d'une solution pure d'acide sélénieux.

INFLUENCE DU BROME

On répète l'expérience précédente en ajoutant X gouttes de brome avant d'effectuer la distillation. Il n'y a pas davantage d'entraînement du sélénium.

INFLUENCE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

5 cm³ de solution d'acide sélénieux renfermant 0,5 mg. de sélénium, sont distillés en présence de 11 cm³ d'acide chlorhydrique de $d = 1,17$. On recueille dans 10 cm³ d'eau bromée; on retrouve 0,2 mg. de sélénium. Le résidu de distillation, analysé, renferme 0,3 mg. de sélénium.

Avec 20 cm³ d'acide chlorhydrique, on entraîne également 0,2 mg. de sélénium.

Si on recueille le distillat dans de l'eau distillée, on constate que celle-ci se colore en rose et que l'extrémité du tube à dégagement au contact de l'eau se recouvre de sélénium rouge. Le sélénium distille donc sous forme de chlorure qui est décomposé par l'eau. Dans l'eau de brome, il reste sous la forme oxydée.

L'acide chlorhydrique est insuffisant pour entraîner le sélénium. Est-ce dû à une quantité insuffisante d'acide, ou bien ne réalise-t-on pas les conditions de formation et d'entraînement du chlorure?

5 cm³ de solution d'acide sélénieux (0,5 mg. Se) sont entraînés par 50 cm³ d'acide chlorhydrique de $d = 1,17$. Le distillat est recueilli en cinq fractions de 10 cm³ dans de l'eau bromée.

a) La première fraction du distillat, neutralisée par 34 cm³ de soude 5 N renferme 0,25 mg. de sélénium.

b) La seconde, neutralisée par 12,4 cm³ de soude 5 N ne renferme que des traces de sélénium.

c) La troisième, neutralisée par 11,7 cm³ de soude ne renferme plus du tout de sélénium.

d) La quatrième, nécessite 9,8 cm³ de soude.

e) La cinquième, 10,8 cm³.

Le résidu de la distillation renferme 0,23 mg. de sélénium.

Pour éviter les pertes éventuelles par entraînement et non dissolution, nous avons joint un second tube à la suite des tubes récepteurs, mais c'est là une précaution superflue : seul l'acide chlorhydrique est passé dans ce tube qui ne renferme aucune trace de sélénium.

Mais la solution concentrée d'acide chlorhydrique de $d = 1,17$, même lorsqu'on l'emploie en grand excès, ne suffit pas à entraîner totalement le sélénium d'une solution d'acide sélénieux. Etudions l'influence du brome dans ce cas.

INFLUENCE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ADDITIONNÉ DE BROME

Ajoutons 1 cm³ de brome et 50 cm³ d'acide chlorhydrique à la solution de 5 cm³ d'acide sélénieux. Recueillons cinq portions de 10 cm³ de distillat.

a) Le première portion, neutralisée par 37 cm³ de soude 5 N, renferme 0,20 milligramme de sélénium;

b) La seconde, neutralisée par 11,1 cm³ de soude, en renferme 0,05 mg.

c) Les portions suivantes exigent respectivement 11,7, — 11,5, — 8,2 cm³ de soude 5 N mais ne présentent plus trace de sélénium.

Le tube à la suite du tube récepteur ne renferme également aucune trace de sélénium, mais seulement de l'acide chlorhydrique et du brome. Dans le résidu de distillation, on retrouve exactement 0,25 mg. de sélénium.

L'adjonction de brome à l'acide chlorhydrique ne permet donc pas un meilleur entraînement du sélénium. Le brome distille d'abord, puis le chlorure de sélénium. Maintes expériences reprises sur ce modèle n'ont pas été moins concluantes : une partie seulement du sélénium distille à l'état de chlorure.

Nous allons étudier maintenant de près l'entraînement par l'acide bromhydrique, qui est total, pour essayer de découvrir les causes d'insuffisance de l'acide chlorhydrique.

INFLUENCE DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE

Nous utilisons l'acide bromhydrique 9 fois normal légèrement coloré par le brome résultant de sa décomposition.

Nous répétons les expériences décrites dans le paragraphe précédent.

5 cm³ de solution d'acide sélénieux (0,5 mg. Se) sont distillés avec 13,5 cm³ d'acide bromhydrique (quantité correspondant à 11 cm³ d'acide chlorhydrique 11 N). Nous recueillons le distillat dans 10 cm³ d'eau de brome, nous y retrouvons tout le sélénium.

Ainsi dans des conditions semblables à celles réalisées pour l'entraînement par l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, en présence d'une petite quantité de brome, permet l'entraînement complet du sélénium d'une solution d'acide sélénieux.

Cherchons ensuite dans quelle portion du distillat, en présence de quelle acidité, et sous quelle forme passe le sélénium au cours de l'entraînement?

A cet effet, distillons 5 cm³ de solution d'acide sélénieux avec 50 cm³ d'acide bromhydrique, et recueillons encore cinq portions de 10 cm³ de distillat : la première, neutralisée par 10,4 cm³ de soude 5 N, renferme tout le sélénium, — la seconde, neutralisée par 15,3 cm³ de soude 5 N, — la troisième par 17 cm³, — la quatrième par 16,7 cm³, — la cinquième par 15,7 cm³. Le résidu ne renferme pas de sélénium, de même que le tube terminal du dispositif.

Ainsi la totalité du sélénium est passée dans les premiers cm³ de distillat, moins riches en acide que les suivants.

A quel état passe le sélénium?

Si nous recueillons le distillat dans l'eau pure, après le départ du brome, chaque bulle arrivant dans l'eau forme un précipité de sélénium rouge qui se dépose lentement.

Si nous opérons sur une plus grande quantité d'acide sélénieux, nous voyons apparaître au-dessus du ballon distillatoire et au début du réfrigérant un dépôt de sélénium rouge virant bientôt au noir. On observe également la condensation des gouttelettes rosées retombant dans le ballon. Une petite quantité de brome introduite par l'ampoule à brome distille immédiatement et fait disparaître en grande partie le sélénium déposé dans le réfrigérant.

A la faveur d'une quantité suffisante d'acide bromhydrique et de brome, le sélénium passerait donc à l'état de bromure de sélénium dissociale, comme on sait (voir page 22) par action de l'eau distillée.

Il paraît assez difficile de préciser la forme sous laquelle distille le sélénium, autrement dit de savoir si l'on a affaire au bromure Br^2Se^2 ou bien au tétrabromure Br^4Se . La décomposition du premier, avec libération de sélénium dans certaines régions de l'appareil où se rencontrent vraisemblablement les conditions propices d'acidité, démontrerait assez que ce bromure (Br^2Se^2) est présent dans la phase vapeur puisque l'hydrolyse du tétrabromure seul ne fournit pas de sélénium métalloïdique.

Mais la présence de l'un n'est pas exclusive de celle de l'autre et l'examen du condensat ne permet pas davantage de résoudre ce problème, l'absence de toute apparition de sélénium dans ce condensat pouvant s'expliquer par la solubilité — très faible certes, mais non négligeable — du sélénium dans l'hydracide.

Quoi qu'il en soit, lorsque l'on traite ensuite par l'anhydride sulfureux le distillat recueilli dans l'eau bromée, le brome est d'abord décoloré, puis la liqueur incolore donne à la température du bain-marie un précipité de sélénium rouge, mais cette précipitation du sélénium n'apparaît après la décoloration du brome que si la quantité de réducteur est suffisante. Si l'on opère, en effet, en présence du chlorure de baryum, le distillat bromé additionné avec précaution d'anhydride sulfureux donne un précipité de sulfate de baryum et le sélénium reste en solution dans ce milieu acide à l'état de sélénite de baryum; la réduction de celui-ci à l'état de sélénium rouge n'a pas lieu même en chauffant. Ce n'est qu'en ajoutant davantage d'anhydride sulfureux qu'il se forme aussitôt un précipité de sélénium rouge, plus apparent à chaud.

Cette expérience démontre qu'en décolorant le distillat par l'anhydride sulfureux, le brome est réduit en premier lieu et qu'un excès de gaz réducteur est indispensable pour réduire l'ion sélénieux à chaud.

Quelle est maintenant la quantité d'acide bromhydrique optimum pour entraîner le sélénium? Le brome, en outre, est-il indispensable à cet entraînement?

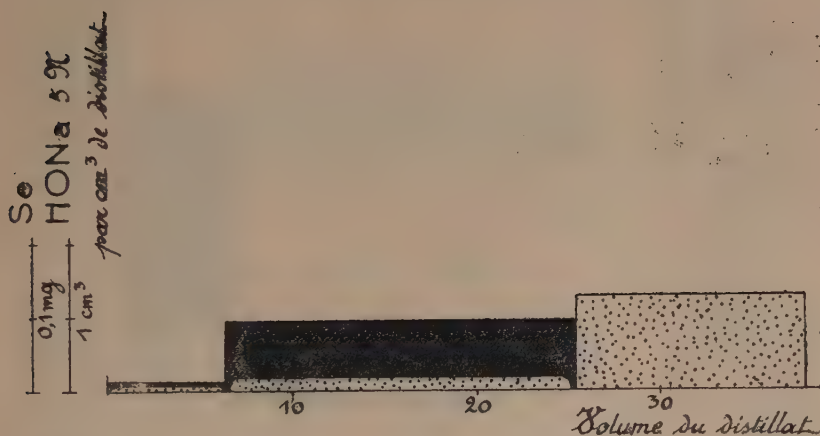
Dans une nouvelle série d'expériences, partant d'une même quantité de sélénium, nous allons faire varier la quantité d'acide bromhydrique et de brome. Sur le distillat, recueilli par petites portions, nous dosons l'acidité par la soude 5 N et le sélénium par réduction par le

métabisulfite de sodium. Les quantités de soude et de sélénium trouvées pour chaque portion du distillat sont ramenées à 1 cm³ de celui-ci et ces différentes valeurs portées sur des graphiques.

Essai A. — 20 cm³ de solution d'acide sélénieux (2 mg. Se) + 20 cm³ d'acide bromhydrique incolore (décoloration réalisée par l'acide sulfhydrique). Nous distillons et recueillons le distillat dans 1 cm³ d'eau bromée.

Distillat . . .	6,4 cm ³	19	12,4
Soude 5 N . . .	0,5	3,4	16
Sélénium	0,1 mg.	1,8	traces

Le résidu de distillation ne renferme pas de sélénium.



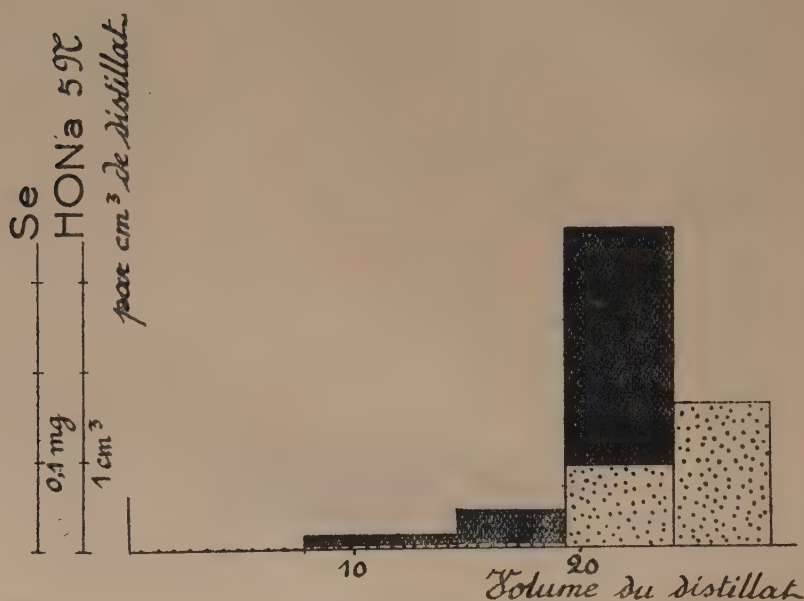
Graphique 6

Puisque la totalité du sélénium est passée à la distillation au départ d'une solution bromhydrique *non bromée*, le brome ne sert à rien dans l'entraînement en partant d'une solution d'acide sélénieux. Mais nous devons recevoir le distillat dans de l'eau bromée, car il se forme un précipité de sélénium rouge dans l'eau distillée par décomposition du bromure de sélénium,

Essai B. — 20 cm³ de solution d'acide sélénieux + 10 cm³ d'acide bromhydrique légèrement coloré par le brome.

Comme ci-dessus le distillat est recueilli dans l'eau bromée.

Distillat . . .	7 cm ³ 8	6,8	4,8	4,8	4,2
Soude 5 N . .	VIII gouttes	I goutte	I goutte	4,4	6,6
Sélénium . . .	0	0,1 mg.	0,2	1,7	0

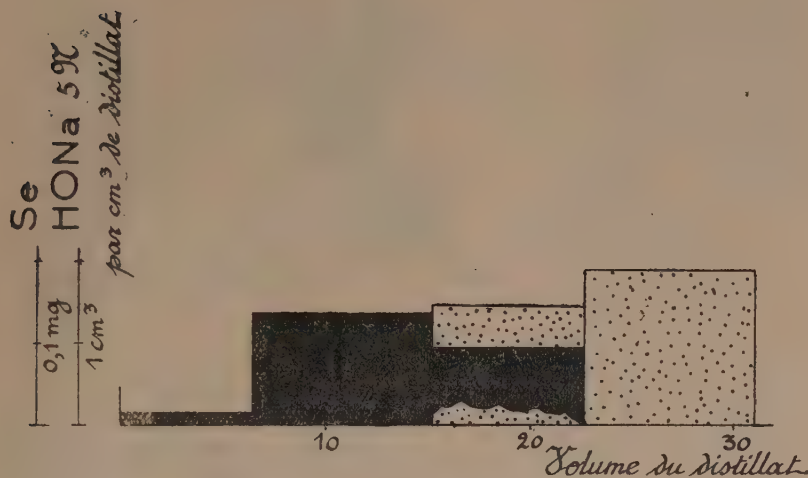


Graphique 7

Cet essai, comme le précédent d'ailleurs, met en évidence la grande volatilité du composé sélénié par rapport à l'hydracide au cours de l'entraînement : la totalité du sélénium est amenée dans le distillat bien avant les portions les plus riches en acide.

Essai C. — 20 cm³ de solution d'acide sélénieux + 20 cm³ d'acide bromhydrique légèrement coloré par le brome.

Distillat	6,4 cm ³	8,8	7,4	8,4
Soude 5 N ...	V g.	II g.	10,8	15,80
Sélénium (mg).	0,1	1,2	0,7	0



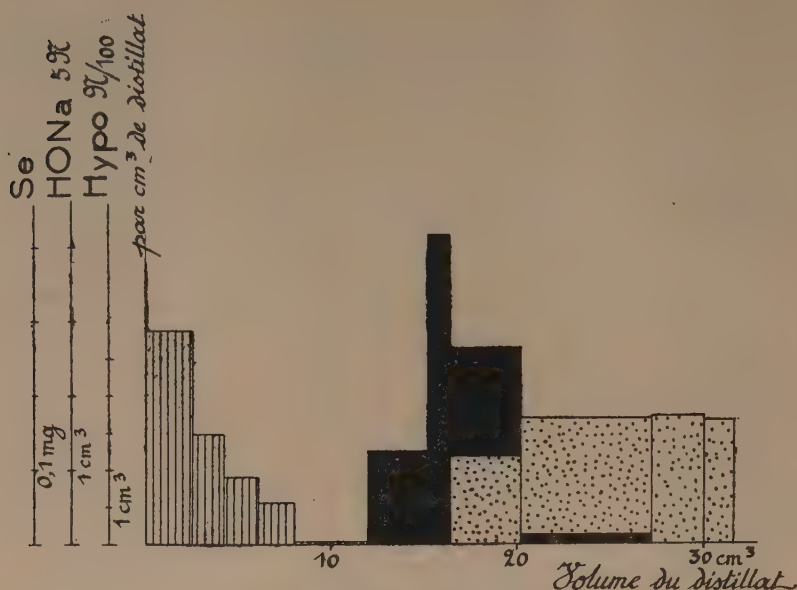
Graphique 8

Même observation que ci-dessus.

Essai D. — 20 cm³ de solution d'acide sélénieux (2 mg. de sélénium) + 20 cm³ d'acide bromhydrique coloré + V gouttes de brome :

Distillat	2,5	1,7	1,9	1,9	4	3,2	1,2	3,8	7	2,9	1,5
Hyposulfite N/100	14,4	2,9	1,8	1,1	0,5						
Soude 5 N	I g.	II g.	II g.	III g.	III g.	IV g.	V g.	4,50	12	5	2,5
Sélénium (en mg.).	0	0	0	0	0	0,4	0,5	1	0,1	0	0

Le résidu ne renferme pas de sélénium.



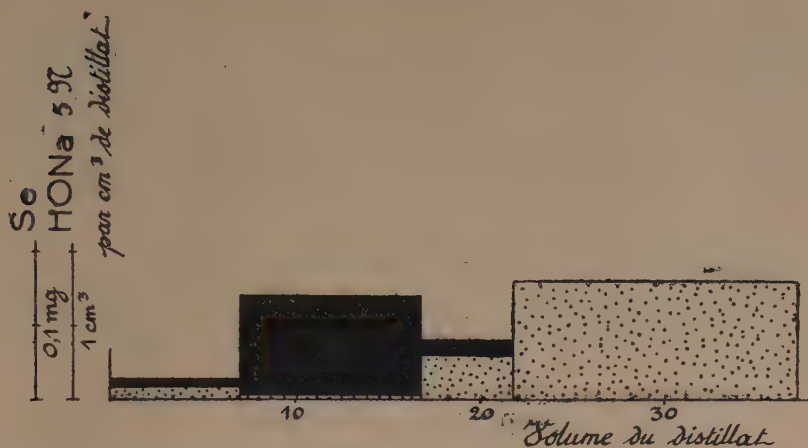
Graphique 9

Le graphique déduit de ces résultats expérimentaux est particulièrement suggestif. Le sélénium n'apparaît dans le distillat qu'à la suite de la totalité du brome et, d'autre part, comme dans les essais précédents, il y devance l'acide bromhydrique.

Si la séparation de cet hydracide d'avec le sélénium n'apparaît pas rigoureuse, il n'en est pas de même du sélénium et du brome libre. Par conséquent, le brome libre, ajouté intentionnellement dans le mélange initial, n'a joué aucun rôle dans l'entraînement du sélénium et son emploi dans la technique de séparation de ce dernier métalloïde ne s'impose en aucune manière.

Essai E. — 20 cm³ de solution d'acide sélénieux + 30 cm³ d'acide bromhydrique coloré :

Distillat	7 cm³	9,8	5	15,5
Soude 5 N	1,2	0,6	3	24,5
Sélénium (en mg.).	0,2	1,4	0,4	0



Graphique 10

Même conclusion que pour l'essai C.

En conclusion, l'examen de ces différents graphiques montre que le sélénium d'une solution d'acide sélénieux est facilement entraînable par l'acide bromhydrique, même en l'absence de brome libre. Il est inutile d'employer un excès d'acide bromhydrique pour réaliser l'entraînement puisque le bromure de sélénium passe en milieu peu acide, avant la presque totalité de l'acide bromhydrique : il faut qu'il y en ait en quantité suffisante pour former ce bromure et permettre sa distillation sans hydrolyse en milieu peu acide.

Cette hydrolyse, évidemment, se produit lorsque le distillat arrive au contact de l'eau placée dans le tube récepteur en queue d'installation; elle s'accompagne de libération de sélénium métalloïdique d'où la nécessité, mais là seulement, d'ajouter un peu de brome à cette eau pour maintenir l'homogénéité du système.

INFLUENCE D'UN SEL

Comme nous avons en vue l'application d'une méthode à la recherche du sélénium dans les viscères d'animaux intoxiqués, le milieu initial contenant ce toxique sera parfois fort complexe. D'abord très riche en acide sulfurique puisque la destruction aura eu lieu par cet agent d'oxydation, il deviendra par la suite très concentré en sulfate de sodium puisque le milieu en question, généralement dilué en sélénium, aura exigé une évaporation après neutralisation pour éviter comme on sait la volatilisation éventuelle de l'acide sélénieux. D'où la nécessité d'étudier l'influence sur l'entraînement du sélénium de l'excès

d'acide sulfurique et de l'excès de sulfate alcalin. Commençons par l'examen de ce dernier cas; il constitue ce que l'on pourrait appeler un véritable « effet de sel ».

Ajoutons une forte proportion de sulfate de sodium à la solution d'acide sélénieux, par exemple 5 grammes pour un mélange de 20 cm³ de solution sélénieuse (2 mg. Se) et de 20 cm³ d'acide bromhydrique et distillons. Dans un de nos essais, nous recueillons par exemple :

5 cm³ renfermant 0,1 mg. de sélénium;
puis 22 cm³ en renfermant 1,9 mg.

Le sulfate de sodium est resté dans le résidu qui par contre ne renferme pas de sélénium. Il n'a donc pas gêné l'entraînement.

INFLUENCE DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ENTRAÎNEMENT PAR L'ACIDE BROMHYDRIQUE

Pour cette étude, nous avons fait usage d'un acide sulfurique à 66° Bédit « pour analyses » de Rhône-Poulenc. Un essai préalable n'a révélé la présence d'aucune trace de sélénium dans ce réactif.

Voici quelques expériences réalisées avec cet acide :

Essai A. — 20 cm³ de solution d'acide sélénieux (2 mg. Se) + 20 cm³ d'acide bromhydrique + 20 cm³ d'acide sulfurique :

Lors du mélange de ces divers constituants, on observe une ébullition accompagnée d'un abondant dégagement de vapeurs blanches. Si l'on maintient cette ébullition par un chauffage extérieur et si l'on procède à une véritable distillation, on recueille les fractions portées au tableau suivant :

Distillat	1,4 cm ³	1,8	0,2	1,2	0,4
Sélénium (en mg.).	0	1,6	0,3	0,1	0

Tout le sélénium est donc passé dans les quatre ou cinq premiers centimètres cubes (4,6 cm³), alors qu'il fallait recueillir 25 cm³ de distillat pour obtenir le même résultat en l'absence d'acide sulfurique libre. Cet acide est donc favorable à l'entraînement, sans doute en élevant la température d'ébullition du mélange et en facilitant par suite la formation du bromure de sélénium.

Essai B. — Reconnaissons l'expérience avec 10 cm³ d'acide sulfurique au lieu de 20 :

Distillat	5,2	3,8	4
Soude 5 N	17	6	6
Sélénium (en mg.).	2	0	0

Il semble que nous ayons réalisé là les conditions optima d'entraînement du sélénium par l'acide bromhydrique. Quelle quantité de sélénium pouvons-nous entraîner ainsi? L'essai suivant (C) va répondre à cette question.

Essai C. — A 30 cm³ d'un mélange renfermant :

20 cm³ d'acide bromhydrique coloré;

10 cm³ d'acide sulfurique,

ajoutons 10 cm³ d'une solution d'acide sélénieux de titre variable. Soit X la teneur en sélénium de cette solution. Procédons à la distillation comme ci-dessus.

a) Pour $X = 1/100$ mg. de sélénium, le sélénium dans le distillat se retrouve intégralement.

b) Pour $X = 1/10$ mg., le sélénium passe dans les deux premiers centimètres cubes.

c) Pour $X = 1$ mg., le sélénium se trouve dans les cinq premiers centimètres cubes

d) Pour $X = 10$ mg. de sélénium, 9 mg. sont entraînés par les dix premiers centimètres cubes et le dernier milligramme par les six autres centimètres cubes du distillat.

e) Pour $X = 100$ mg., le sélénium se condense sur le col du ballon dès le début de la distillation, une partie est entraînée, une autre redescend dans le ballon. Il apparaît un gros dépôt de sélénium rouge dans le distillat. Ajoutons alors 10 autres centimètres cubes d'acide bromhydrique au résidu et continuons la distillation. Les sept premiers centimètres cubes de ce distillat renferment 4 mg. de sélénium, les dix suivants seulement des traces. Il n'y a plus de sélénium dans les trois autres centimètres cubes, ni dans le résidu. Nous avons donc entraîné 100 milligrammes de sélénium d'une solution d'acide sélénieux avec 30 cm³ d'acide bromhydrique en présence de 10 cm³ d'acide sulfurique.

Si l'on veut en entraîner des quantités plus importantes encore, il suffit d'ajouter de l'acide bromhydrique par portions de 10 cm³ et de distiller jusqu'à ce que tout cet acide supplémentaire soit passé.

INFLUENCE DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ENTRAÎNEMENT PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

En étudiant l'entraînement du sélénium par l'acide chlorhydrique au départ de solutions d'acide sélénieux, nous avons constaté qu'une partie du sélénium seulement pouvait être entraînée si certaines précautions n'étaient pas prises. C'est ainsi qu'en remplaçant purement et simplement l'acide bromhydrique dissous des essais précédents par l'acide chlorhydrique dissous, le sélénium passe dans les premiers

centimètres cubes du distillat en milieu très acide, après l'acide chlorhydrique.

Lors de l'entraînement par l'acide bromhydrique, le sélénium passait aussi dans les premiers centimètres cubes, mais en milieu peu acide, avant l'acide bromhydrique.

Nous pouvons penser que les chlorure et bromure de sélénium ne se forment pas à la même température, que dans le cas du chlorure, la température de formation doit être plus élevée; dans ces conditions, l'acide chlorhydrique distille déjà avant que puisse se former le chlorure de sélénium. Il y aurait peut-être alors intérêt à élever la température du milieu.

Nous avons remarqué par ailleurs que l'acide sulfurique facilitait l'entraînement par l'acide bromhydrique. Voyons si son action est comparable en présence d'acide chlorhydrique.

Essai A. — 10 cm³ d'une solution d'acide sélénieux (1 mg. de sélénium) + 20 cm³ d'acide chlorhydrique sont additionnés avec précaution de 10 cm³ d'acide sulfurique. Le distillat est recueilli dans de l'eau bromée.

Distillat	1,8 cm ³	1,2	4	0,4
Sélénium (en mg.) ...	0,1	0,1	0,2	0

Le résidu renferme 0,6 mg. de sélénium.

Nous n'avons pas réalisé ici un meilleur entraînement qu'en l'absence de l'acide sulfurique.

La quantité introduite de cet acide est peut-être insuffisante.

Essai B. — Les conditions précédentes sont maintenues mais avec 20 cm³ d'acide sulfurique au lieu de 10.

Distillat	2,6 cm ³	3	7,6	13,6
Soude 5 N	25	10,6	1,4	1,8
Sélénium (en mg.) ...	traces	0,6	traces	0,

Le résidu renferme 0,3 mg. de sélénium.

L'entraînement un peu meilleur, est encore insuffisant.

Essai C. — Prenons une quantité moindre de solution d'acide sélénieux pour ne pas être en milieu trop dilué.

5 cm³ d'acide sélénieux (0,5 mg. Se) + 20 cm³ d'acide chlorhydrique + 20 cm³ d'acide sulfurique :

Distillat	2 cm ³ 2	2	7,2	3,6
Soude 5 N	27	21	6	1,8
Sélénium (en mg.) ...	traces	0,2	0,08	0

Le résidu contient 0,2 mg. de sélénium. Il est passé la même proportion de sélénium que dans le cas précédent.

Essai D. — Introduisons encore davantage d'acide sulfurique, 5 cm³ d'acide sélénieux + 20 cm³ d'acide chlorhydrique + 30 cm³ d'acide sulfurique.

L'entraînement n'est pas meilleur, de même qu'avec 40 cm³ d'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique passe d'abord, puis le chlorure de sélénium. A la fin de la distillation, il se forme dans le ballon des vapeurs blanches d'acide sulfurique. Il ne passe plus de sélénium à ce moment. On arrête la distillation. Puisque l'acide chlorhydrique passe seul au début et que le sélénium est entraîné lorsque l'acidité est plus faible, il est inutile d'employer beaucoup d'acide chlorhydrique.

Essai E. — 5 cm³ d'acide sélénieux + 10 cm³ d'acide chlorhydrique + 20 cm³ d'acide sulfurique.

Distillat	1 cm ³ 2	0,2	5	5
Soude 5 N	17	5,8	4,6	1,8
Sélénium (en mg.) ..	0	traces	0,15	0

L'entraînement reste à peu près identique. Une partie seulement du sélénium est entraînée, après le départ de la plus grande partie de l'acide chlorhydrique et avant l'apparition de fumées blanches d'acide sulfurique.

Essai F. — Au lieu d'employer l'acide chlorhydrique en une seule fois, ajoutons-en à plusieurs reprises 10 cm³ et poursuivons chaque distillation jusqu'à l'apparition de fumées blanches d'acide sulfurique. Nous restons toujours ainsi en milieu sulfurique deshydratant propre à éviter l'hydrolyse du chlorure de sélénium.

Les résultats de cet essai sont représentés ci-après :

5 cm³ d'acide sélénieux + 10 cm³ d'acide chlorhydrique + 20 cm³ d'acide sulfurique :

DISTILLAT	SOUDE 5 N	SÉLÉNIUM (en mg.)
7,6 cm ³	23	0,2
5,2	1,5	0
Addition de 10 cm ³ d'acide chlorhydrique		
4,2	21,5	0,2
6,2	1,8	0
Nouvelle addition de 10 cm ³ d'acide chlorhydrique		
1,6	19	0,1
7	4,2	0

Le résidu ne contient pas de sélénium. (On n'observe pas de coloration verte avec l'hydroquinone à 50-60° C.).

Essai G. — Répétons l'expérience avec une quantité plus importante de sélénium. Prenons par exemple 20 cm³ de solution d'acide sélénieux (2 mg. Se) que nous concentrons jusqu'à 10 cm³. Ajoutons 10 cm³ d'acide chlorhydrique et 20 cm³ d'acide sulfurique. Recueillons le distillat jusqu'à apparition de vapeurs blanches d'acide sulfurique; ajoutons alors 10 cm³ d'acide chlorhydrique et répétons ces alternatives de distillation et d'affusion d'acide jusqu'à entraînement complet de sélénium.

DISTILLAT	SOUDE 5 N	SÉLÉNIUM (en mg.)
4,8	21	0,8
5,6	1	0
Addition de 10 cm ³ d'acide chlorhydrique		
3,8	20	0,55
3,8	1,8	0
Nouvelle addition de 10 cm ³ d'acide		
4,8		0,3
4		0
Nouvelle addition		
3,8		0,2
5,2		0
Nouvelle addition		
6,4		0,1
4,6		0,
Nouvelle addition		
5,4		0,05
4		0

Le résidu ne contient plus de sélénium.

Ce n'est donc pas tellement le volume initial d'acide chlorhydrique introduit qui est important mais le renouvellement de cet acide permettant de réaliser pendant un court moment une concentration suffisante pour la formation et la distillation du chlorure de sélénium.

Essai H. — Faisons donc arriver l'acide chlorhydrique goutte à goutte pour essayer de maintenir cette concentration optimum. Chauffons le mélange : 5 cm³ d'acide sélénieux + 20 cm³ d'acide sulfurique + 5 cm³ d'acide chlorhydrique, en introduisant goutte à goutte la solution concentrée d'acide chlorhydrique ($d = 1,17$) pour compenser ce qui distille. Tout le sélénium est entraîné dans les quinze premiers centimètres cubes :

DISTILLAT	SOUDE 5 N	SÉLÉNIUM (en mg.)
15 cm ³	38	0,5
12,4	18	0
Répétons l'expérience en diminuant la tête du distillat		
12 cm ³	34	0,5
7,2	13,4	0
Une autre fois, nous obtenons de même :		
10 cm ³	30	0,5
2,6	6	0

Nous arrivons ainsi à entraîner le sélénium dans les dix premiers centimètres cubes de distillat.

Essai I. Reprenons avec une quantité plus importante de sélénium. Chauffons le mélange : 10 cm³ d'acide sélénieux (1 mg. Se) + 20 cm³ d'acide sulfurique + 5 cm³ d'acide chlorhydrique en versant l'acide chlorhydrique goutte à goutte.

Distillat	10 cm ³	7,4	25
Soude 5 N	41	28	10
Sélénium (en mg.) ..	0,4	0	0

Le résidu renferme du sélénium. L'entraînement est très incomplet, le milieu est trop dilué.

Concentrons à 5 cm³ la prise d'essai de 10 cm³ de solution sélénieuse. La répartition devient :

Distillat	12,6	5,6
Soude 5 N	26	10
Sélénium (en mg.) ...	0,9	0

et dans le résidu, nous retrouvons 0,1 mg. de sélénium.

Le milieu doit rester suffisamment chlorhydrique. Ainsi, lorsqu'il apparaît des vapeurs blanches d'acide sulfurique, versons l'acide chlorhydrique plus rapidement. Le tableau se présente comme suit :

Distillat	13 cm ³	17
Soude 5 N	50	45
Sélénium (en mg.) ...	0,9	0,5

L'ensemble de ces expériences montre que les conditions de formation du chlorure de sélénium sont délicates à réaliser. Si le sélénium passe bien dans un milieu très acide comme nous l'avons constaté, nous ne sommes pas arrivés à maintenir cette acidité à un taux convenable dans la phase vapeur en introduisant continuellement de l'acide chlorhydrique en solution concentrée dans la phase liquide en cours d'ébullition.

Essai J. — Les expériences suivantes ont pour objet de préciser dans quelle portion du distillat — suffisamment fractionné — se concentre le sélénium.

A partir du mélange : 5 cm³ d'acide sélénieux (0,5 mg. Se) + 20 cm³ d'acide sulfurique + 10 cm³ d'acide chlorhydrique, on obtient d'abord la répartition ci-dessous.

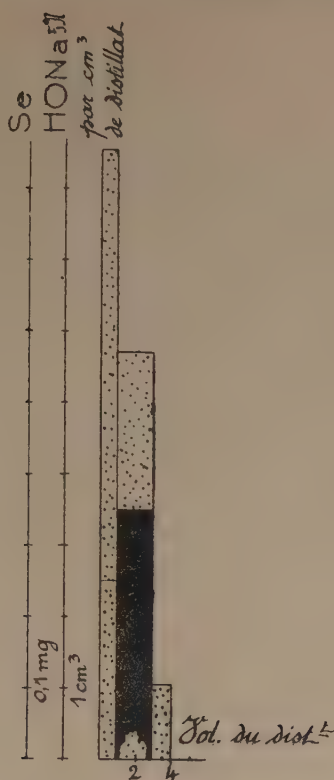
Distillat	4 cm ³	7,6
Soude 5 N	20	4,2
Sélénium (en mg.) ...	0,35	0

Recueillons de plus petites parties de distillat.

Distillat	1,3 cm ³	1,3	1,8	7,8
Soude 5 N	13	7,5	3,5	2,7
Sélénium (en mg.) ...	0	0,3	traces	0

Répetons encore l'essai en diminuant la fraction de tête :

Distillat	0,9 cm ³	2	1,1
Soude 5 N	7,7	11,4	1,2
Sélénium (en mg.) ...	0	0,35	0



Graphique 11.

Nous avons réussi à entraîner le sélénium dans un très petit volume de distillat, 2 cm³ et nous voyons qu'il passe lorsque la concentration en acide est sinon la plus forte du moins très élevée. Pour entraîner totalement le sélénium il faudrait donc maintenir cette acidité, c'est-à-dire qu'il faudrait remplacer chaque centimètre cube de distillat par la quantité d'acide neutralisée par $11,4/2 = 5,7$ de soude 5 N, soit 2,59 cm³ d'acide chlorhydrique 11 N. La solution d'acide chlorhydrique n'atteint pas cette concentration, il faut donc employer l'acide chlorhydrique gazeux.

ENTRAÎNEMENT DU SÉLÉNÍUM

PAR BARBOTTAGE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX *

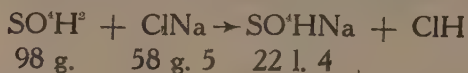
Cette étude sera complétée plus loin (p. 94-95) par l'examen de l'entraînement au départ d'acide sélénique (ou de séléniates) et au départ de sélénium élémentaire.

* L'entraînement par la solution commerciale d'acide bromhydrique étant complet et facile à réaliser, nous n'avons pas à envisager l'emploi de cet acide à l'état gazeux.

Dans ce chapitre consacré uniquement aux solutions sélénieuses, nous allons envisager deux cas selon que l'acide chlorhydrique est préparé au sein même de la solution ou qu'il est préparé à part.

a) *L'acide chlorhydrique est engendré au sein même de la solution.*

La préparation s'effectue par action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium fondu et concassé, conformément à l'équation :



Les expériences précédentes ayant prouvé que le sélénium contenu dans 5 ou 10 cm³ de prise d'essai (soit 0,5 ou 1 mg. Se) pouvait être entraîné moyennant l'emploi de 10 cm³ d'acide chlorhydrique 11 fois normal (440 g. d'acide chlorhydrique par litre), soit avec 0,12 molécule gramme, un calcul simple montre que cette même quantité d'acide peut être fournie par action de 7,02 g. de chlorure de sodium pur sur 11,76 g. d'acide sulfurique « monohydraté » SO⁴H², soit 6,53 cm³ d'acide pur dissous de densité d = 1,800. Pratiquement, nous avons employé 10 grammes de chlorure de sodium et 20 cm³ d'acide.

Sans entrer dans le détail des nombreux essais que nous avons dû conduire pour cette étude, signalons quelques inconvénients de la technique initialement envisagée.

Si tous les réactifs sont introduits et chauffés en même temps dans le ballon distillatoire, l'acide chlorhydrique gazeux s'échappe en abondance, tardivement suivi par le chlorure de sélénium et la vapeur d'eau. L'hydrolyse du composé sélénié entraîné peut avoir lieu dans le col du ballon provoquant ainsi un retour malencontreux du sélénium au sein du liquide générateur ou tout au moins une perte sur les parois. Certes, cette perte peut être annulée par introduction et distillation de quelques centimètres cubes de solution concentrée d'acide chlorhydrique, mais ce tour de main revient à l'adoption des techniques précédemment critiquées.

Si, pour éviter les phénomènes d'hydrolyse, la prise d'essai est d'abord soumise à une concentration en milieu sulfurique, l'addition finale de chlorure de sodium ne va pas sans risques de toutes sortes : projections, pertes par volatilisation avant fermeture du ballon, etc.

b) *L'acide chlorhydrique est introduit à l'état gazeux au sein de la solution.*

Cela nous amène à introduire l'acide chlorhydrique gazeux dans le ballon après avoir chauffé et évaporé la solution sélénieuse en présence d'acide sulfurique.

Tout d'abord, nous avons songé à engendrer l'acide chlorhydrique gazeux par chauffage de sa solution concentrée à 440 g. par litre. Il passe bien au début de la distillation une vapeur riche en acide chlor-



hydrique (99%), mais le mélange acide-eau s'appauvrit en acide jusqu'à ce que la vapeur émise contienne 20,15% d'acide chlorhydrique. Le mélange bout alors à un point fixe (110°) comme s'il s'agissait d'un corps pur. On sait qu'il constitue ce qu'on appelle un azéotrope. La vapeur émise par cet azéotrope contient trop peu de gaz chlorhydrique pour permettre l'entraînement du sélénium du ballon où elle barbotte.

Un essai réalisé de cette manière, sur 1 mg. de sélénium ne nous a permis d'entraîner que 60% du sélénium. Cependant LENHER et SMITH (53) utilisent l'acide chlorhydrique gazeux préparé ainsi. C'est pourquoi leur entraînement dure de trois à quatre heures pour des quantités de sélénium de l'ordre de 100 milligrammes.

Nous préférons employer la méthode classique de préparation d'acide chlorhydrique au laboratoire qui consiste à verser goutte à goutte l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium et à chauffer.

Ces différentes considérations sur l'entraînement du sélénium nous ont amené à utiliser un appareil dont voici la description :

Un ballon à distiller B¹, contenant la solution à examiner en milieu sulfurique, est relié par le sommet de son col à un tube à dégagement muni d'une boule de sûreté. Ce tube plonge dans un gros tube à essai T garni de 5 cm³ d'eau de brome. T présente lui-même en son sommet une tubulure latérale le reliant par l'intermédiaire d'un autre tube à boule au grand bécher rempli d'eau qui termine le dispositif et dont le rôle est d'absorber l'excès d'acide.

L'acide chlorhydrique est engendré dans un ballon B² contenant le chlorure de sodium. L'acide sulfurique nécessaire est contenu dans une ampoule à robinet soudée au bouchon à l'émeri de B². Ce même bouchon porte d'une part la tubulure latérale conduisant l'acide chlorhydrique gazeux engendré jusqu'au fond de B¹ au sein de la solution sélénieuse, et d'autre part un tube recourbé pénétrant jusqu'au fond de B². Ce dernier tube peut servir soit comme tube de sûreté, soit au contraire comme tube d'arrivée de gaz.

Mode d'emploi

Introduire la solution sélénieuse et l'acide sulfurique dans le ballon à distiller B¹ et chauffer jusqu'à émission de fumées blanches d'acide sulfurique. Verser alors lentement l'acide sulfurique de B² sur le chlorure de sodium et chauffer doucement : le gaz engendré vient barbotter dans la solution sélénieuse puis se condense dans l'eau de brome en entraînant avec lui le chlorure de sélénium. Lorsque le tube récepteur T s'échauffe, le remplacer par un autre et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on soit sûr qu'il n'y ait plus de sélénium.

L'acide chlorhydrique arrivant en excès dans le tube T en chasse le brome, le distillat devient rapidement rose par décomposition du chlorure de sélénium par l'eau. Il faut éviter que ce distillat s'échauffe

car alors l'acide chlorhydrique pourrait en entraîner le sélénium. Nous avons analysé les eaux acides du bécher terminal; nous n'y avons pas trouvé de sélénium après avoir fait 70 entraînements de suite. Cela démontre qu'en suivant méthodiquement le mode opératoire indiqué nous ne risquons aucune perte de sélénium.

Quelques expériences.

Le *modus operandi* précédent permet l'entraînement complet du sélénium au départ d'une solution d'acide sélénieux telle que la suivante : 5 cm³ d'acide sélénieux (1 mg. Se) + 20 cm³ d'acide sulfurique.

Pendant les cinq premières minutes de l'essai, des gouttes se condensent dans le tube à dégagement. Au bout de la quatrième minute, le distillat devient rose. Le distillat, recueilli toutes les cinq minutes, offre les caractères suivants :

N° DE LA FRACTION	DISTILLAT	ACIDITÉ EXPRIMÉE EN SOUDE 5 N	SÉLÉNIUM (en mg.)
1	rose	7,84 cm ³	0,20
2	rouge	17	0,31
3	rouge	15,7	0,32
4	moins rouge	11	0,17
5	à peine rose	8,6	traces
6	incolore		0

Cet entraînement a duré un peu plus de vingt minutes.

De la même manière, nous avons pu réussir l'entraînement du sélénium à partir d'une solution aqueuse d'acide sélénieux, sans addition d'acide sulfurique à la prise d'essai. Dans ces conditions cependant, l'entraînement du sélénium est à la fois plus difficile et plus lent. Le chlorure de sélénium transitoirement formé subit une hydrolyse presque immédiate comme l'atteste la coloration rose de la solution ou du condensat avant son arrivée dans le tube à brome T. La majeure partie de l'eau apportée par la prise d'essai subit en outre une distillation d'où résulte une diminution considérable de volume, à telle enseigne qu'à la fin de l'opération le gaz chlorhydrique ne barbote plus dans le liquide du ballon B¹ et que suivant l'allure du chauffage ou celle de la circulation du gaz il peut ainsi rester en B¹ près de 40% du sélénium mis en œuvre.

L'adjonction d'acide sulfurique à la prise d'essai s'impose donc. Elle permet à la fois d'élever la température et de réaliser le milieu anhydre favorable à la formation du chlorure de sélénium; elle permet de maintenir à un niveau suffisant la surface libre de la phase liquide

dans le ballon distillatoire et par conséquent le barbotage de l'acide chlorhydrique gazeux jusqu'à l'entraînement total du sélénium.

Cet entraînement, avons-nous dit, est complet dans les conditions indiquées. En particulier, et c'est là un avantage sur lequel il y a lieu d'insister, nous n'avons pas eu besoin d'ajouter de brome pour changer la valence du sélénium comme on pourrait le juger indispensable à la lecture des travaux américains.

Quantités de sélénium entraîné

Partons d'une solution aqueuse d'acide sélénieux à laquelle nous ajoutons 20 cm³ d'acide sulfurique. Chauffons dans le ballon à distiller, pour chasser toute l'eau, jusqu'à apparition de fumées blanches. Faisons passer alors l'acide chlorhydrique gazeux.

Lorsque la solution initiale renferme 1/10 ou 1 mg. de sélénium, l'entraînement est complet.

Pour 10 mg., le col du ballon à distiller et le tube à dégagement sont colorés en rouge, mais dans ce cas extrême, nous arrivons facilement à entraîner ce sélénium mécaniquement par un courant de vapeur d'eau après l'action de l'acide chlorhydrique; le distillat, réparti dans plusieurs tubes peut être oxydé par l'eau de brome et le sélénium, précipité par la métabisulfite de sodium, peut être pesé après dessiccation à l'étuve à 105°.

Nous arrivons ainsi à partir d'acide sélénieux à entraîner des quantités de sélénium susceptibles d'un dosage gravimétrique.

Entraînement du sélénium aux dépens des solutions séléniques (Se + VI)

Dans la première partie de cette contribution, au chapitre des méthodes de dosage de l'acide sélénique (page 33), on a vu que celui-ci est réductible à l'état d'acide sélénieux par les acides chlorhydrique ou bromhydrique suivant la réaction d'équilibre :



ENTRAÎNEMENT PAR L'ACIDE BROMHYDRIQUE

Le sélénium se trouve ramené sous forme tétravalente, et la distillation des solutions séléniques en présence d'acide bromhydrique est comparable ipso facto à celle des solutions sélénieuses. Les essais suivants confirment la théorie.

Essai A. — 20 cm³ de solution de séléniate de potassium (2 mg. Se) + 20 cm³ d'acide bromhydrique ;

Distillat	7,4 cm ³	20	9
Soude 5 N	III g.	12,5	14,8
Sélénium (en mg.).	0	2	0

Essai B. — Distillons en présence d'acide sulfurique 10 cm³ de solution de séléniate de potassium (1 mg. Se) + 20 cm³ d'acide bromhydrique + 10 cm³ d'acide sulfurique.

Distillat	0,8 cm ³	4,6	2,4
Soude 5 N	3,3	12	4,3
Sélénium (en mg.).	0	1	0

En résumé, que nous partions de solutions d'acide sélénieux ou d'acide séléinique, nous entraînons totalement le sélénium par 20 cm³ d'acide bromhydrique en présence de 10 cm³ d'acide sulfurique. Le brome n'est pas nécessaire pour réaliser cet entraînement.

Ici, nous recueillons 10 cm³ de distillat : c'est un volume suffisant dans les conditions imposées. Mais si nous pensons que tout le sélénium n'est pas passé, nous ajoutons 10 autres cm³ d'acide bromhydrique au résidu de la distillation et nous recueillons de nouveau 10 cm³ de distillat. Le nouveau distillat total, additionné de 1 cm³ de glycérine, de soude et d'eau en quantité suffisante pour amener son volume à 25 cm³ et son acidité au voisinage de 5 N, est ensuite chauffé sept minutes dans un thermostat à 70° C. en présence de métabisulfite de de sodium. La coloration examinée à l'analyscomètre permet de connaître la teneur en sélénium.

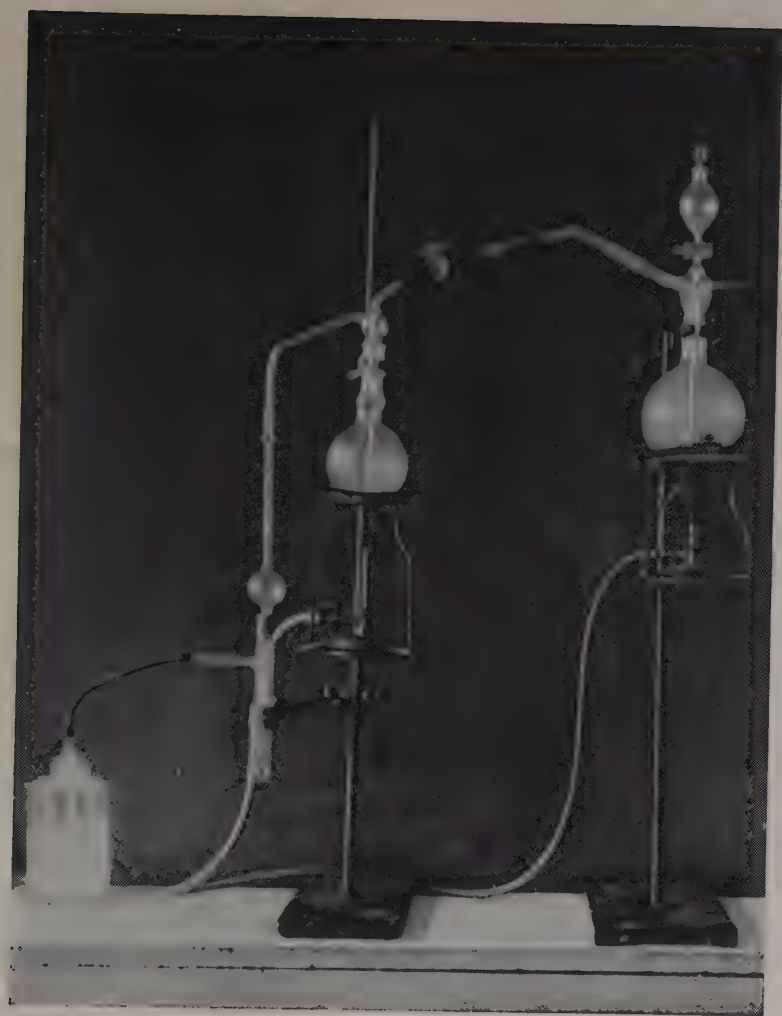
Si l'entraînement a fourni plus de 25 cm³ de distillat, il convient de neutraliser celui-ci par la soude, de concentrer à un volume de 10 cm³, d'acidifier par 11 cm³ d'acide chlorhydrique de $d = 1,17$ et d'opérer finalement comme ci-dessus.

ENTRAÎNEMENT

PAR BARBOTTAGE D'ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX

Puisque l'acide chlorhydrique réduit l'ion $[\text{SeO}^+]$ à l'état d'ion $[\text{SeO}^0]$, réaction d'équilibre favorisée dans ce sens par un excès d'acide chlorhydrique, nous retombons dans le cas précédemment étudié de l'entraînement aux dépens des solutions sélénieuses.

Si l'on évapore dans le ballon à distiller jusqu'à apparition de fumées blanches le mélange formé de 10 cm³ d'une solution de séléniate de potassium renfermant 0,1 mg. de sélénium par centimètre cube et de 20 cm³ d'acide sulfurique et si l'on fait arriver l'acide chlorhydrique gazeux, on recueille 41 cm³ de distillat contenant 36,3 cm³ d'acide chlorhydrique 11 N. Ceci prouve d'abord qu'il faut davantage d'acide chlorhydrique dans le cas de sélénium hexavalent $\text{Se} + \text{VI}$ pour réaliser



l'entraînement. Après avoir rajusté l'acidité par dilution pour précipiter le sélénium par le métabisulfite de sodium, nous retrouvons 1 mg. de sélénium; cela prouve que la méthode d'entraînement chlorhydrique s'applique aisément au cas des solutions séléniques.

**Entraînement
par barbottage d'acide chlorhydrique gazeux
à partir d'un milieu
contenant du sélénium élémentaire (Se) en suspension**

Cherchons de même à entraîner le sélénium sous forme élémentaire $[\text{Se}]^0$. Ajoutons par exemple 1 mg. de sélénium élémentaire noir à 20 cm³ d'acide sulfurique et chauffons. Le sélénium se dissout rapidement dans l'acide, la solution devient verte par formation de sulfoxyde de sélénium SO^3Se . Faisons passer l'acide chlorhydrique gazeux : le sélénium est aussitôt entraîné et nous en retrouvons 1 mg. dans le distillat.

Si nous recommençons l'expérience en l'arrêtant au milieu de l'entraînement chlorhydrique, le liquide verdâtre donne par refroidissement un dépôt blanc-jaunâtre. Nous n'avons pas poussé l'étude de ce dépôt trop peu abondant.

Nous avons aussi remarqué plus haut qu'en entraînant le sélénium par l'acide chlorhydrique à partir d'un milieu uniquement aqueux, il se forme du chlorure de sélénium hydrolysable en certains endroits de l'appareil avec libération de sélénium rouge; même sous cette forme, le sélénium est entraînable par l'acide chlorhydrique gazeux.

Nous verrons dans un chapitre suivant consacré à l'étude de la destruction de la matière organique que du sélénium élémentaire ou de l'anhydride sélénieux ajoutés à un résidu charbonneux fortement réducteur sont facilement entraînés par l'acide chlorhydrique. Nous ne voyons donc plus l'utilité du brome préconisée par ROBINSON, WILLIAMS, DUDLEY et BYERS (52) comme indispensable pour transformer le sélénium à l'état hexavalent, transformation suivie de réduction à l'état tétravalent par l'acide halogéné.

Résumé

En résumé, quelle que soit la valence du sélénium dans un composé et même dans le cas du sélénium élémentaire, une technique très simple permet le dosage de ce métalloïde :

Introduire la prise d'essai avec 20 cm³ d'acide sulfurique dans un ballon distillatoire et chauffer jusqu'à réalisation d'un milieu anhydre, c'est-à-dire pratiquement jusqu'à émission de fumées blanches; faire alors bar-

botter l'acide chlorhydrique gazeux directement dans le milieu liquide par un tube à dégagement plongeant jusqu'au fond du ballon, recueillir le distillat, l'oxyder par l'eau bromée, l'amener à 25 cm³ et à un pH 5 puis réduire cette solution par 0,20 g. de métabisulfite en chauffant 7 minutes à 70° C.

Cette technique d'entraînement chlorhydrique ressemble à celle préconisée par LENHER et SMITH (53). Elle s'en distingue toutefois par quelques points.

L'appareil générateur d'acide chlorhydrique est différent. Nous avons vu qu'en utilisant comme les auteurs précités, l'acide sulfurique concentré tombant goutte à goutte sur une solution chlorhydrique concentrée la vapeur émise, riche en acide chlorhydrique au début, ne contient plus au bout de peu de temps que 20,15% d'acide chlorhydrique pour 79,85% de vapeur d'eau. Ce mélange n'entraîne que très lentement le sélénium. Les auteurs reconnaissent en effet que l'entraînement de 100 mg. de sélénium dure de trois à quatre heures alors que nous réussissons à entraîner une quantité semblable en vingt minutes avec l'acide chlorhydrique gazeux pur et anhydre engendré par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium.

Les mêmes auteurs condensent le distillat au moyen d'un réfrigérant descendant. Or le sélénium a tendance à se déposer dans le tube à dégagement, voire même dans le col du ballon à distiller. Pour éviter cet inconvénient, nous avons supprimé le réfrigérant et utilisé simplement un petit tube à dégagement. Ainsi le sélénium passe directement dans l'eau du tube récepteur. Pour absorber l'excès d'acide chlorhydrique, nous avons fait suivre ce tube d'un grand béccher rempli d'eau distillée; même à la suite d'un grand nombre d'entraînements, comme nous l'avons déjà signalé, nous n'avons pu retrouver aucune trace de sélénium dans ce béccher.

Sensibilité de la méthode d'entraînement chlorhydrique.

L'entraînement a été réalisé à partir d'un litre d'une solution d'acide sélénieux contenant 0,1 mg. de sélénium en présence de 20 cm³ d'acide sulfurique. Nous chauffons jusqu'à émission de vapeurs blanches d'acide sulfurique et nous faisons barbotter l'acide chlorhydrique gazeux. Nous avons retrouvé 0,1 mg. de sélénium dans le distillat. Cette méthode permet donc d'atteindre une sensibilité de 1/10.000.000.

V

ETUDE DE LA DESTRUCTION DES MATIÈRES ORGANIQUES CONTENANT DU SÉLENIUM

En abordant ce chapitre, rappelons qu'il s'agit de rechercher de très faibles quantités de sélénium. Si la destruction n'est pas poursuivie avec grand soin, les pertes possibles en sélénium pourront prendre une importance relative très grande.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'on utilise la facilité d'entraînement du sélénium ($\text{Se} + \text{VI}$, $\text{Se} + \text{IV}$ ou Se^0) par les acides chlorhydrique ou bromhydrique pour le séparer d'un milieu complexe. Par conséquent, toute méthode de destruction employant un dérivé chloré est naturellement à rejeter à priori.

Par contre en milieu sulfurique, l'acide sélénieux ou le sélénium ne sont pas volatils. Certes, BERZELIUS (174) a constaté que si l'on évapore dans une cornue la dissolution acide contenant l'acide sélénieux, l'acide sélénieux reste sous forme d'une masse saline blanche qui se volatilise à une température de quelques degrés inférieure à la chaleur nécessaire pour la distillation de l'acide sulfurique, il s'agit ici de la volatilisation d'anhydride sélénieux solide.

BRUCKNER (175) indique bien que les solutions chlorhydriques s'appauvrissent en sélénium par ébullition à moins d'opérer au réfrigérant ascendant, mais il trouve que l'on peut faire bouillir sans aucune perte des solutions de sélénium dans l'eau régale, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique à condition d'opérer en présence d'acide sulfurique.

Ce ne serait pas l'opinion de COLEMAN et MAC CROSKY (132) d'après lesquels on obtiendrait des valeurs trop basses d'acide sélénieux en cherchant à éliminer l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique.

La question, on le voit, est encore controversée, aussi ces rapides considérations nous ont-elles amené à étudier avec le plus grand soin le sort du sélénium au cours de la destruction.

Dans la première partie bibliographique de ce travail, ce sont les méthodes de DUDLEY et BYERS (42) et de WILLIAMS et LAKIN (43) qui ont retenu notre attention. Nous donnerons la préférence à la seconde méthode à la suite des expériences suivantes.

Ces expériences vont consister à détruire 50 grammes de pulpe de foie additionnée de 1 mg. de sélénium (introduit sous la forme de 5 cm³ de solution d'acide sélénieux) en suivant tour à tour les techniques proposées par les auteurs.

MÉTHODE DE DUDLEY ET BYERS

Cinquante grammes de pulpe de foie, 5 cm³ de solution d'acide sélénieux et 150 cm³ d'acide nitrique concentré sont abandonnés pendant deux heures à la température du laboratoire, puis additionnés de 50 cm³ d'eau oxygénée à 30% et abandonnés de nouveau toute une nuit. Le lendemain, ce mélange est chauffé quatre heures au bain-marie jusqu'à disparition de la mousse, additionné encore de 50 cm³ d'eau oxygénée à 30% et de 20 cm³ d'acide sulfurique, puis chauffé au bain de sable à 120° jusqu'à début de carbonisation.

Dans les essais que nous avons mené sur ce modèle, la durée de l'opération fut toujours relativement longue, de l'ordre de 30 à 35 heures, car nous avons opéré dans le ballon distillatoire pour ne pas transvaser et pour éviter ainsi les pertes résultant de cette manipulation.

Nous nous sommes arrêtés à ce stade de la destruction et nous avons alors entraîné le sélénium par l'acide chlorhydrique gazeux. Dans ces conditions, nous avons toujours retrouvé intégralement le sélénium mis en jeu.

Les auteurs américains prescrivant de continuer la destruction jusqu'à siccité sur une plaque chauffante et obtention d'une masse noire, nous avons répété l'expérience précédente en opérant ainsi, mais nous n'avons pu obtenir de masse solide et le liquide résiduaire sirupeux soumis à l'entraînement chlorhydrique ne nous a pas permis de retrouver aucune trace de sélénium dans ces conditions. Sans doute a-t-il été entraîné à la suite du long chauffage à la température du bain de sable (150°) à partir du milieu fortement réducteur.

Nous avons observé également 50% de pertes en poussant jusqu'à obtention d'un liquide visqueux noir, la destruction d'un mélange d'acide sulfurique et de lactose contenant 10 mg. de sélénium.

MÉTHODE DE WILLIAMS ET LAKIN

En opérant à la même température, au même bain de sable, nous avons détruit 50 grammes de pulpe de foie additionnée de 5 cm³ de solution d'acide sélénieux (1 mg. Se) par 50 cm³ d'acide sulfurique et 100 cm³ d'acide nitrique. Ce mélange est d'abord chauffé quelques minutes au bain-marie et, lorsqu'il ne se forme plus de mousse, maintenu au bain de sable à 120° jusqu'à début de carbonisation, soit environ trente heures. L'entraînement chlorhydrique permet alors de retrouver 1 mg. de sélénium.

Dans les deux cas, la destruction a été longue à effectuer, car nous avons opéré dans le ballon distillatoire, mais nous sommes ainsi arrivés à la conclusion qu'en suivant l'une ou l'autre méthode *jusqu'à début de carbonisation seulement*, il n'y avait aucune perte de sélénium.

En répétant ces opérations dans un bécher jusqu'à début de carbonisation, et en transvasant le liquide noir dans le ballon à distiller, il a

fallu 6 heures en suivant la méthode de DUDLEY et BYERS et de 1,45 à 2 heures en suivant celle de WILLIAMS et LAKIN.

Notre préférence ira donc vers cette dernière méthode. D'ailleurs nous avons modifié la première puisque nous nous sommes arrêté au début de carbonisation alors que les auteurs continuent jusqu'à formation d'un résidu noir. Dans ce cas, il s'ensuit une perte importante et même totale de sélénium puisque nous n'avons pas retrouvé la quantité de sélénium (1 mg.) que nous avions ajoutée.

La méthode de WILLIAMS et LAKIN, rapide, sûre, a été retenue, mais en suivant bien les indications données par les auteurs de ne pas dépasser la température de 120° et de ne pas chauffer après le début de carbonisation. En effet, en continuant à chauffer encore 2 heures après ce stade, nous ne retrouvons plus de sélénium : la quantité de 1 mg. introduite a dû être réduite jusqu'au stade d'hydrogène sélénié volatil.

Il faut cependant éliminer complètement l'acide nitrique, sinon le distillat contiendrait du bromure ou du chlorure de nitrosyle non décolorable par l'anhydride sulfureux d'où une cause d'erreur dans l'évaluation de la coloration rose du sélénium.

Une fois la destruction de la matière organique poursuivie jusqu'à ce stade convenable, les auteurs américains entraînent le sélénium par l'acide bromhydrique et le brome en ajoutant suffisamment de brome pour que les premiers centimètres cubes du distillat en contiennent. Cette assertion nous a conduit à l'étude de l'influence du brome.

Le brome est-il vraiment indispensable à cette étape de l'analyse? On pourrait en douter dès l'instant, si nous rappelons avoir constaté lors d'une précédente étude de l'entraînement chlorhydrique que le gaz chlorhydrique seul, sans aucune addition de brome et quelle que soit la valence du sélénium suffisait à la séparation totale de cet élément.

Pour nous en convaincre, nous avons ajouté à un résidu de destruction charbonneux ne contenant pas de sélénium 1 cm³ de notre solution étalon d'acide sélénieux (0,1 mg. Se) et nous avons fait passer le gaz chlorhydrique après avoir chauffé jusqu'à émission de fumées blanches d'acide sulfurique. Le sélénium a été entraîné, nous en avons retrouvé 0,1 mg.

De même, à ce résidu charbonneux exempt de sélénium nous ajoutons 1 mg. de sélénium élémentaire noir. Nous chauffons et nous faisons barbotter l'acide chlorhydrique gazeux. Le sélénium distille, nous le retrouvons dans le distillat qui est rouge.

Quelle que soit donc la forme sous laquelle nous introduisons intentionnellement du sélénium dans le résidu de destruction organique, nous voyons que le brome est inutile puisque l'acide chlorhydrique gazeux arrive seul à entraîner le dit sélénium. On peut d'ailleurs se poser la question de savoir sous quelle forme existe ce métalloïde dans le résidu de la destruction.

ETAT DU SÉLÉNIUM A L'ISSUE DE LA MINÉRALISATION

En effectuant la destruction de la matière organique dans un bécher, puis en transvasant le liquide de destruction noir dans le ballon à distiller, nous avons remarqué fortuitement après écoulement du liquide une traînée noire ressemblant à du sélénium. Nous avons aussitôt dissous ce qui restait dans le bécher par quelques gouttes de brome, et par réduction par le métabisulfite nous avons eu la bonne surprise de constater que nous avons bien du sélénium. Le dosage en a révélé 6 mg. sur 10 mg. ajoutés. Quant au liquide introduit dans le ballon il a fourni par entraînement chlorhydrique un distillat où nous avons retrouvé exactement 4 mg. de sélénium.

Ainsi, au cours de la minéralisation, la masse charbonneuse obtenue réduit le composé sélénié à l'état de sélénium élémentaire. L'opération répétée, arrêtée exactement au début de carbonisation, montre qu'il se dépose au fond du bécher une traînée rouge violette que l'on peut caractériser comme sélénium après filtration sur creuset de Gooch.

Cette observation, jusqu'alors non signalée, permet de comprendre également que si nous poursuivons dans un tel milieu réducteur, la destruction bien au delà du début de carbonisation, la réduction ne s'arrête pas au terme sélénium élémentaire : elle doit fournir de l'hydrogène sélénié volatil, en quantité d'autant plus grande que l'on a dépassé davantage la limite indiquée, ce qui explique les pertes parfois totales enregistrées après un chauffage trop poussé dans le temps.

Protocole définitif.**Différences avec les protocoles américains**

Après avoir étudié systématiquement la destruction des matières organiques contenant de faibles quantités de sélénium, l'entraînement de ce sélénium à l'état de chlorure à partir d'un milieu complexe et le dosage proprement dit, c'est-à-dire la réduction d'une solution sélénieuse avec précipitation de sélénium colloïdal permettant un dosage colorimétrique, il semble que l'on puisse retenir dorénavant le protocole opératoire amélioré que voici :

« Découper, puis broyer à la machine jusqu'à obtention d'une pulpe la matière organique pouvant contenir le sélénium. Introduire dans un bécher de 50 à 200 grammes de cette pulpe, ajouter 50 cm³ d'acide sulfurique concentré de densité 1,84 et 100 cm³ d'acide nitrique de densité 1,33. Chauffer quelques minutes au bain-marie jusqu'à disparition de la mousse, puis au bain de sable à 120° jusqu'à début de carbonisation, sans dépasser ce stade.

Transvaser avec soin dans le ballon à distiller (décrit d'autre part) le liquide visqueux ainsi obtenu en entraînant parfaitement les dernières particules par quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Chauffer jusqu'à émission de vapeurs blanches, puis sans interrompre le chauffage, faire barbotter l'acide chlorhydrique pur et gazeux préparé dans un ballon auxiliaire et à chaud par action de l'acide sulfurique tombant goutte à goutte sur du chlorure de sodium.

Recueillir le distillat dans 5 cm³ d'eau de brome contenue dans un gros tube à essai en relation par sa partie supérieure avec un grand bécher rempli d'eau distillée pour absorber l'excès d'acide chlorhydrique. Remplacer ce tube par un autre lorsqu'il s'échauffe jusqu'à ce que l'on soit certain de l'entraînement total du sélénium, ce que l'on peut conclure de l'examen du dernier distillat (essai de précipitation à chaud par quelques centigrammes de métabisulfite de sodium).

Réunir les différents distillats, leur ajouter quelques gouttes de brome pour oxyder le sélénium à l'état d'acide sélénieux. Filtrer pour séparer les particules organiques éventuellement entraînées (lipides). Doser l'acidité du mélange sur une partie aliquote et diluer à 25 cm³ ou à un multiple de 25 avec de l'eau distillée après avoir ajouté une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour amener à une acidité 5 N (soit 11 cm³ d'acide 11 N. pour 25 cm³ de solution) et 1 cm³ de glycérine pour stabiliser le sol de sélénium.

Réduire par le métabisulfite de sodium en chauffant 7 minutes à 70°; refroidir aussitôt sous un courant d'eau froide; examiner au colorimètre à cellules photo-électriques. Au moyen d'une courbe d'étalonnage, déduire de la déviation donnée par le gavanomètre la richesse en sélénium des 25 cm³ de solution examinée. »

Les conditions opératoires que nous préconisons, diffèrent sur plusieurs points des techniques établies par les différents auteurs américains.

Nous nous sommes largement inspirés de la méthode de WILLIAMS et LAKIN (43) que nous avons trouvée parfaite en tant que méthode de destruction de la matière organique. Toutefois, nous sommes en désaccord avec ces auteurs en ce qui concerne le rôle du brome : l'introduction de cet halogène en excès avant la distillation nous semble parfaitement inutile.

Nous ferons la même remarque au sujet de la technique d'entraînement par l'acide bromhydrique bromé établie par ROBINSON, WILLIAMS,

DUDLEY et BYERS (52) ; pour ces auteurs le brome serait indispensable pour amener transitoirement le sélénium à l'état hexavalent mais on ne comprend pas très bien la nécessité de cette oxydation transitoire, puisque l'acide bromhydrique, par voie de réduction, ramène le sélénium à la tétravalence au moment même de la distillation. Nous avons démontré plus haut (voir page 39, essai D) dans l'étude de la distillation par l'acide bromhydrique bromé que le brome distille seul en tête, sans entraîner de sélénium, et que celui-ci passe à l'état de bromure sous l'action de l'acide bromhydrique. A propos de l'entraînement chlorhydrique, nous avons vu également que l'acide chlorhydrique seul, arrive à entraîner le sélénium pris sous forme élémentaire, tétravalente ou hexavalente, et que le brome est absolument inutile.

Entre autres avantages, notre technique évite le maniement d'un produit désagréable.

Quant au métabisulfite de sodium que nous préconisons comme réducteur, il provoque une réduction rapide, sans crainte de perte de sélénium. Son emploi est donc plus indiqué que celui de l'hydroxylamine puisque ce dernier réducteur a une action plus lente à une température plus élevée, dans un milieu favorable à l'entraînement mécanique ou par volatilisation d'anhydride sélénieux et de sélénium. De plus, le métabisulfite de sodium, d'un prix de revient peu élevé, est d'un approvisionnement facile.

TROISIEME PARTIE

APPLICATIONS DIVERSES DU MICRODOSAGE DU SELENIUM

Une observation liminaire s'impose : le sélénium est un élément relativement rare.

Les géologues le classent parmi les constituants les moins abondants de l'écorce terrestre, les minéralogistes confirment le fait par une liste brève de ses principaux minerais.

Depuis quelques années, les agronomes américains (3 à 13, 147, 148, 152) ont signalé cependant sa diffusion sur de vastes airesensemencées de céréales auxquelles, disent-ils, le métalloïde en question communique une inquiétante toxicité. Cette question, nous l'avons vu, a suscité un renouveau d'intérêt dans le milieu des chimistes biologistes (8, 149 à 151, 153) et des pharmacodynamistes préoccupés jusqu'alors de problèmes plus urgents, mais cependant passionnés, lorsqu'ils se doublent du titre plus modeste de pharmaciens, par toutes les questions d'ordre toxicologique.

Il s'en suit que si l'on met à part les problèmes de chimie pure où l'opérateur a toujours le libre choix de son matériel d'étude, les investigations sur le cycle du sélénium dans la nature conduiront fatalement à l'application de méthodes analytiques dites « microméthodes » au sens que nous avons défini précédemment. Qu'il s'agisse de recherches géologiques ou minéralogiques — monde minéral, — de recherches pharmacologiques ou pharmacodynamiques — monde végétal ou animal — les problèmes « sélénium » se compliquent du fait qu'il faut isoler finalement l'élément aux dépens d'une masse considérable d'autres corps, à la manière dont l'expert extrait l'arsenic des viscères, le bore d'une feuille de tabac, le radium d'un minerai d'uranium,

Réciproquement, la possession d'une bonne méthode de microdosage du sélénium doit inciter certaines recherches étendues dans ces mêmes domaines et nous n'avons pas échappé personnellement à ce réflexe. Mais qu'il nous soit permis de regretter ici la nécessité à laquelle nous ont conduit les circonstances d'écourter considérablement notre plan de travail initial.

Au nombre des chapitres qu'il nous a fallu délaissier, momentanément souhaitons-le, citons les suivants :

a) En chimie minérale, la mesure directe de la solubilité de l'ensemble des séléniates et des sélénites peu solubles et la comparaison des résultats avec ceux fournis par voie indirecte.

b) En géochimie, la recherche systématique du sélénium à différents niveaux de l'échelle stratigraphique des terrains en France et la comparaison de cette éventuelle répartition avec les données connues pour d'autres continents. Simultanément, nous avons envisagé l'étude des variations du rapport Se/S du sélénium au soufre en fonction de l'origine des roches examinées.

c) En pharmacodynamie, une étude également plus soutenue de la localisation du sélénium à l'issue de l'intoxication par divers produits séléniés.

La présente troisième partie de notre travail sur un microdosage du sélénium ne représentera par conséquent qu'un abrégé des recherches projetées. Puissions-nous espérer qu'elle n'en permettra pas moins de souligner l'intérêt des expériences un peu fastidieuses en elles-mêmes relatées dans la deuxième partie.

I

APPLICATIONS A LA CHIMIE MINERALE

Mesure directe de la solubilité de quelques séléniates et sélénites peu solubles

La mesure directe de la solubilité d'un solide, — un sel par exemple, — dans un liquide suppose une valeur suffisamment élevée du coefficient de solubilité de ce sel pour permettre un dosage à la fois facile, sensible et précis.

Lorsque cette condition n'est pas réalisée, le chimiste s'adresse à des méthodes dites indirectes fondées par exemple sur la connaissance de la dissociation électrolytique et la mesure de la conductivité électrique qui en découle. L'application de ces dernières méthodes laisse néan-

moins quelque doute dans l'esprit des chimistes toujours soucieux de voir de leurs propres yeux les produits qu'ils étudient.

Il ne semble pas qu'un tel reproche soit applicable au microdosage du sélénium par colorimétrie puisque la technique de cette recherche quantitative se termine toujours en définitive par une estimation directe du métalloïde d'après sa coloration propre.

Voici, à titre d'application de notre technique de dosage telle qu'elle est décrite page 72 comment peut être déterminée la solubilité des sélénates alcalino-terreux.

Solubilité du séléniate de baryum

Un échantillon pur de séléniate de baryum est d'abord préparé par double décomposition entre une solution d'acide sélénique pur et une solution de chlorure de baryum. Le précipité dense ainsi obtenu, comparable à celui de sulfate de baryum, est ensuite lavé à l'eau distillée tiède par la méthode des lavages et filtrations sur creuset poreux aussi longtemps qu'il est nécessaire pour éliminer totalement l'ion chlore des eaux de lavage.

L'échantillon n'est pas séché, mais introduit directement dans un flacon d'un litre rempli aux trois quarts environ d'eau distillée.

Ce flacon, bien bouché, est fixé sur un appareil à secousses et soumis à une agitation continuelle dans une salle suffisamment abritée pour que sa température soit pratiquement constante pendant la durée des essais. Ainsi durant toute la période de nos déterminations, soit environ dix jours, la température n'a pas oscillé de plus d'un degré autour de la température moyenne de 10° qui représentera donc, avec une approximation de $\pm 1^\circ \text{C}$, la température de l'essai.

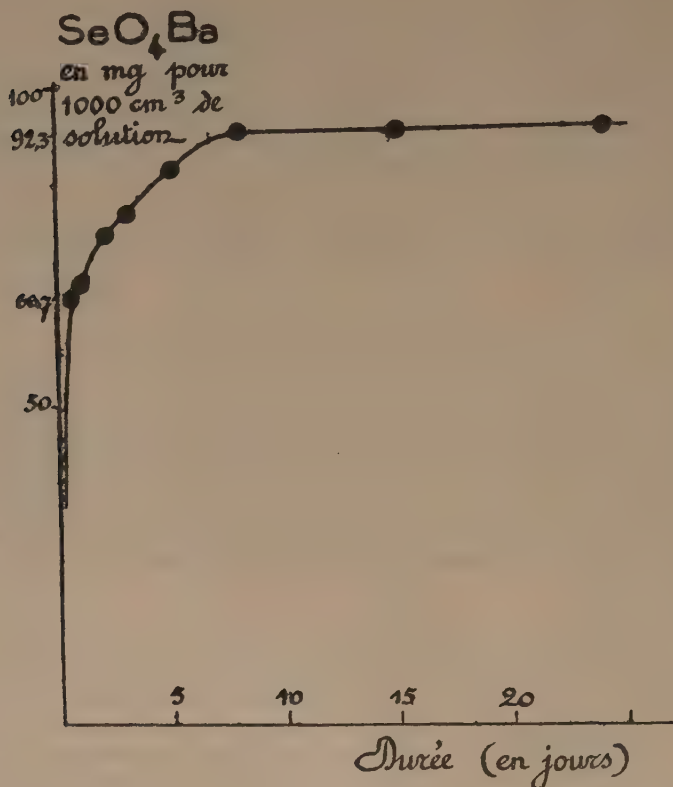
Périodiquement, le flacon ayant été séparé de la secoueuse et laissé au repos jusqu'à sédimentation suffisante, une prise d'essai de la solution limpide est effectuée aux fins d'analyse.

Cette analyse est effectuée conformément au mode opératoire décrit page 72.

L'agitation est reprise jusqu'à constance des résultats analytiques.

Le tableau et la courbe ci-joints montrent l'allure du phénomène. La dissolution est à la fois très lente et peu intense.

Durée d'agitation ...	17 h.	1 j.	2 j.	3 j.	5 j.	8 j.	15 j.	24 j.
Solubilité en mg.								
pour 100 cm ³ ...	6,67	6,88	7,66	7,98	8,66	9,23	9,23	9,23



Courbe 12. — Solubilité du séléniate de baryum.

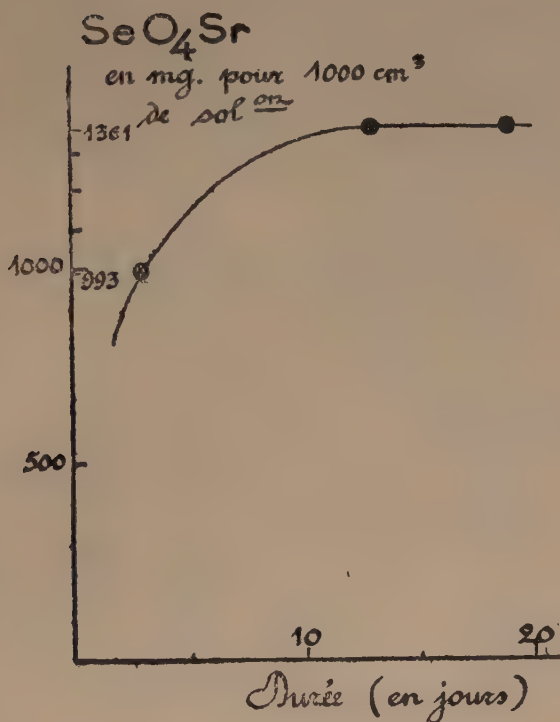
Le coefficient de solubilité ainsi déterminé : 9,23 mg. de séléniate de baryum pour 100 cm³ d'eau de $t^{\circ} = 10^{\circ} \pm 1^{\circ}$ C. rapproche le séléniate de baryum du sulfate correspondant pour lequel on a, selon KOHL-RAUSCH (180).

	0°77	3°35	18°	26°75
SO ₄ Ba (en mg.) pour 100 cm ³ d'eau	0,171	0,207	0,230	0,291

Solubilité du séléniate de strontium

Un échantillon de séléniate de strontium préparé selon un procédé comparable en tous points au précédent nous a permis de rassembler les données expérimentales ci-après :

Durée d'agitation	3 j.	13 j.	19 j.
Solubilité en mg. pour 100 cm ³	99,3	136,1	136,1



Courbe 13. — Solubilité du séléniate de strontium.

Le coefficient de solubilité du séléniate de strontium se fixe donc à :
136,1 mg. de séléniate de strontium pour 100 cm³ d'eau à $t = 10^\circ \pm 1^\circ \text{C}$.

Celui du sulfate correspondant est variable suivant les auteurs :

6,65 mg. à 11° pour BRANDES (181), — 11,35 à 10° , 18 ou 11,43 à 18° pour KOHLRAUSCH (180), — 14,5 à 14° FRÉSÉNIUS (182).

Solubilité du séléniate de calcium

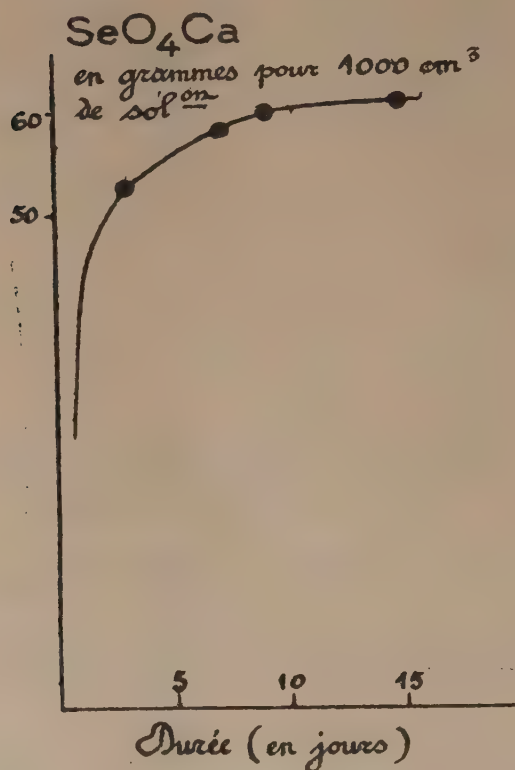
Une étude intéressante consisterait dans la comparaison des variétés anhydre et hydratée de séléniate de calcium avec les variétés cor-

respondantes de sulfate si bien décrites à la suite des nombreux travaux sur le plâtre.

Pour les raisons déjà mentionnées, nous avons borné notre examen à la détermination directe de la solubilité du séléniate de calcium à 10° C.

La matière première fut préparée par action du séléniate de sodium sur le chlorure de calcium en solution.

Durée d'agitation	3 j.	7 j.	9 j.	15 j.
Solubilité en grammes pour 100 cm ³	5,28	5,84	6,02	6,12



Courbe 14. — Solubilité du séléniate de calcium.

Comme il ressort du tableau et de la courbe ci-joints le coefficient de solubilité peut être considéré comme très voisin de :

6,12 grammes de séléniate de calcium anhydre pour 100 cm³ d'eau à $t = 10^{\circ} \pm 1^{\circ}$ C, tandis que celui du sulfate pris sous sa forme natu-

relle (gypse) est égal, pour la même température, à 0,1926 gr. SO⁴Ca (183).

Le tableau ci-joint réunit les données expérimentales précédentes :

TABLEAU IV

Solubilités comparées des sulfates et séléniates alcalino-terreux

(Solubilités en mg. pour 100 cm³ d'eau.)

	SULFATES	SÉLÉNIATES	
		Mesures personnelles	Mesures d'autres auteurs
Baryum	env. 0,22 à 10° (180)	9,23 à 10° C.	8,25 à 25° C. (176)
Strontium	env. 10 à 10° (180 à 182)	136,1 à 10° C.	(par conductivité)
Calcium	192,6 à 10° (183)	6120 à 10° C.	7410 à 0° C. (177)

Au sujet de la solubilité du séléniate de plomb, nous pouvons seulement donner les chiffres suivants :

Après 3 jours d'agitation à 10°, la solution contient 2,926 mg. de séléniate de plomb pour 100 cm³.

Après 9 jours : 4,43 mg.

Après 14 jours : 5,14.

L'expérience n'a pu être poursuivie.

Quelques observations

1° Quant à l'extension des applications de la méthode.

Il est évident qu'une agitation permanente au sein d'un bon thermostat permettrait aussi bien la détermination de la courbe complète de solubilité des séléniates peu solubles ou l'étude de leurs associations binaires avec d'autres électrolytes. C'est un problème qui, jusqu'à présent, n'apparaît pas encore décrit dans les plus importantes revues scientifiques.

2° Quant à l'obtention de l'équilibre.

Les investigations relatées ci-dessus ont été conduites à la température constante représentant seulement la température finale de l'essai. On a vu par l'allure des courbes la lenteur de la solubilisation des sélénates alcalino-terreux dans ces conditions.

Il en est de même d'ailleurs dans le cas des sélénites,

Le *sélénite de plomb* dont la solubilité à 10° paraît très voisine de 18,3, pour 100 cm³ n'est dissous après sept jours d'agitation à cette même température qu'à raison de 11 mg., soit 60% seulement de son coefficient de solubilité.

Le *sélénite de baryum* accuse une paresse encore plus grande; voici à son sujet quelques valeurs expérimentales.

100 cm³ d'eau dissolvent 9,53 mg. de sélénite de baryum après 9 jours d'agitation à 10°C.

	11,14	après	15	jours	
	12,05	«	21	«	
	13,75	«	26	«	
	14,52	«	28	«	
	17,63	«	39	«	

Ces chiffres accusent déjà une solubilité plus grande que dans le cas du sulfite correspondant pour lequel on aurait, d'après ROGOWICZ (184), un coefficient de 1,97 à 20°.

L'obtention d'une solution saturée à t° (dans l'hypothèse où les sels considérés seraient plus solubles à chaud qu'à froid) ne serait-elle pas plus rapide en portant quelque temps le système à une température T° supérieure à t°, puis en laissant l'ensemble reprendre cette température finale t°?

Une tentative d'application de ce principe au cas du *sélénite de plomb* ne nous a pas fourni les résultats escomptés avec un bénéfice appréciable de temps.

Ainsi, un excès de sélénite de plomb bien lavé après sa précipitation (acide sélénieux et acétate de plomb) fut d'abord porté pendant 24 heures au sein d'un litre d'eau distillée bouillante, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. La solution refroidie immédiatement à 10° C., contient pour 100 cm³ 24,78 mg. de sélénite de plomb.

Après 8 jours, elle contient 21,15 mg.

Après 18 jours : 18,31 mg.

Après 20 jours : 18,31.

Par conséquent, cette solution, initialement sursaturée dès l'instant de son premier refroidissement, a mis 18 jours pour prendre son équilibre définitif, c'est-à-dire pour se désaturer. Et, s'il est vrai qu'elle est demeurée pendant ce laps de temps sans aucune agitation, nous ne manquerons pas d'observer qu'elle se trouvait malgré tout en présence d'un excès de sel dissous, c'est-à-dire en présence d'une quantité de germes plus que suffisante pour faire cesser la sursaturation.

Dans cette voie également, nos connaissances sont en défaut. Quelle relation peut-on, par exemple, proposer entre la solubilité d'un sel dans un solvant déterminé et la vitesse de désaturation des solutions sursaturées de ce sel? Cette vitesse est-elle simplement liée à la vitesse d'accroissement des cristaux déjà formés constituant la phase solide du système ou dépend-elle en outre de la rapidité d'apparition de nouveaux germes? Nous l'ignorons encore et la question, pensons-nous, est ouverte.

Solubilité du sélénium dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique

Le « sélénium en poudre » livré par la droguerie ne convient pas pour cette détermination. L'échantillon marchand dont nous disposions renferme en effet environ 0,5 % d'impuretés (soufre, fer, plomb, cuivre, silice,...) susceptibles de communiquer à la solution chlorhydrique une coloration telle qu'un dosage colorimétrique du sélénium serait illusoire.

Il importe d'opérer sur un échantillon de sélénium pur, obtenu par exemple par réduction à chaud et en milieu acide d'une solution concentrée d'acide sélénieux. Le gaz sulfureux convient parfaitement comme agent réducteur. Le précipité (sélénium noir) est séparé par filtration sur creuset de Gooch et lavé à l'eau distillée jusqu'à élimination de toute trace d'ion, $[SO']$ dans le filtrat. Il n'est pas indispensable de dessécher le produit ainsi obtenu.

Deux essais de détermination de la solubilité en milieu acide chlorhydrique ont été menés parallèlement.

Dans un flacon 1, une prise d'essai fut mise au contact de 110 cm³ d'acide de densité $d = 1,17$. Dans un flacon 2, le solvant était constitué d'un mélange de 100 cm³ de ce même acide avec 10 cm³ d'eau présentant par conséquent une densité voisine de 1,166.

Les deux flacons furent soumis à une agitation continue pendant trois, puis quatre, puis cinq jours et demi.

La solution d'abord incolore après décantation est très légèrement colorée en jaune au bout de quelques jours.

Le contenu des flacons abandonné à la sédimentation spontanée est ensuite décanté sur amiante (préalablement lavée à l'acide) et le dosage du sélénium est effectué sur 5 cm³ de filtrat. A cet effet, la prise d'essai est additionnée de 6 cm³ d'acide chlorhydrique de densité $d = 1,17$, d'un centimètre cube de glycérine et son volume est complété à 25 cm³ par de l'eau bromée avant la réduction par le métabisulfite. Il est indispensable d'employer dans ce cas de l'eau bromée, car l'addition d'eau pure provoque une précipitation de sélénium dans ce milieu, peu concentré certes, mais saturé.

Voici les résultats obtenus :

	DURÉE D'AGITATION					
	3 JOURS		4 JOURS		5 JOURS 1/2	
	Déviati ^{on}	Se	Déviati ^{on}	Se	Déviati ^{on}	Se
Flacon 1	23,75	12,5 mg. pour 100 cm ³	23, 75	12,5	23,75	12,5
Flacon 2	27,90	10,2	27,90	10,2	27,50	10,4

La solution du flacon 1 était donc saturée de sélénium après 3 jours, tandis que la solution du flacon 2 ne l'est pas encore tout à fait après 5 jours 1/2.

La température s'étant maintenue à $15 \pm 1^\circ \text{C}$ pendant la durée des essais, on peut donc estimer la solubilité du sélénium à :

12 mg. 5 Se pour 100 cm³ d'acide chlorhydrique de densité $d = 1,17$.

10 mg. 4 Se pour 100 cm³ d'acide chlorhydrique de densité $d = 1,16$.

Recherche du sélénium dans quelques produits de l'industrie du soufre et de ses dérivés

Le sélénium, satellite du soufre dans la nature (voir chapitre suivant sur la Géochimie du sélénium), accompagne fréquemment celui-ci dans les produits techniques obtenus au départ de ses minerais.

En vérité, fort peu de produits chimiques livrés par la droguerie moderne contiennent du sélénium. Dans sa thèse « Sur la caractérisation du sélénium dans les produits chimiques et certains minéraux » (160) Mlle O. BLOT, après étude de 70 échantillons divers, reconnaît avoir trouvé une seule fois cet élément dans un acide sulfurique industriel à 60° Bé, avec une teneur évaluée à 0,005 g. pour cent. Quelques essais sur des échantillons de soufre natif de Sicile lui ont donné un seul résultat positif également : il s'agissait alors d'un minerai provenant de l'Etna; l'auteur ne dit pas cependant la richesse en sélénium de ce soufre naturel.

A notre tour, nous avons tenté la recherche de ce corps sur les matières suivantes :

1° — fleur de soufre commerciale, d'origine inconnue;

2° — soufre sublimé mouillable, des Raffineries de soufre de Marseille (Echantillon offert au Laboratoire le 13 janvier 1938).

3° — grapillons et éponges de soufre prélevés à l'usine de Sète le 24 février 1933 à 2,50 m. de l'ouverture par laquelle sortent les vapeurs de soufre.

4° — acide sulfurique ordinaire à 56° Bé, d'origine inconnue.

Pour chacun des essais 1°, 2° et 3°, la prise d'essai (5 grammes) fut placée dans un long tube de verre Pyrex de 30 mm. de diamètre et brûlée dans un courant d'oxygène. Le gaz sulfureux recueilli à l'extrémité du dispositif dans un récipient garni d'eau pure et froide fournissait ainsi une solution sur laquelle il était d'autant plus facile de rechercher le sélénium qu'elle constituait son propre réactif. Tous ces essais furent négatifs.

Quant à l'acide sulfurique examiné, notre technique d'entraînement par l'acide chlorhydrique gazeux nous permit de reconnaître la présence d'une dose importante de sélénium : 3,2 mg. par litre, mais cependant quinze fois moindre on le voit que dans l'échantillon de Mlle BLOT.

Ces nouvelles observations justifient une fois de plus la précaution qu'ont prise les réducteurs de notre Pharmacopée nationale de 1937 de faire procéder à la recherche du sélénium dans l'acide sulfurique pour usages médicaux. Les circonstances actuelles incitant au traitement des pyrites de toutes origines — entendons par là des pyrites de second choix quant à leur teneur en sélénium — cette élémentaire précaution s'impose a priori de plus en plus.

II

APPLICATIONS A LA GÉOCHIMIE

Etat actuel de la question

Une excellente monographie sur la distribution du sélénium dans la nature fut publiée par LESTER W. STROCK en 1935 dans *l'American Journal of Pharmacy* (161), (162).

Après avoir rappelé les résultats précédemment connus, relativement à la teneur en sélénium, de quelques roches (voir tableau ci-joint), l'auteur étudie par quel mécanisme le sélénium initialement contenu dans les magmas fondus ou pâteux du bolide terrestre se localise en certains points de son écorce solide et subit ensuite au titre de constituant des roches éruptives le jeu des phénomènes de métamorphisme, d'érosion et de sédimentation.

TABLEAU V
Répartition du sélénium dans quelques roches

	TENEUR EN SOUFRE p. 100	TENEUR EN SÉLÉNIUM p. 100	RAPPORT Se/S
Sulfates des dépôts marins de l'Allemagne centrale (163)		?	1/500.000
Soufre d'origine volcanique à Hawaï (164)	94,82	5,18	1/19
Schistes du crétacé supérieur de Pierre (South Dakota et Wyoming) (52), (165)			
a) les schistes eux-mêmes		0,0103	
b) les sols provenant de ces schistes		0,0032	
c) les pyrites incluses	estimée à 40	0,0205	1/2000
d) le gypse inclus	d°	0,0015	1/15.000
Pyrites des Etats-Unis (6), (7)		0,025	
Pour l'ensemble de la croûte terrestre (166)			1/1.600
En moyenne pour les météorites (166)			1/2.400

Pour STROCK, le sélénium constitue un satellite du soufre, non seulement dans la composition du globe terrestre, mais encore dans celle des météorites originaires des espaces interstellaires.

Le rapport Se/S prend dans les troïlites météoriques par exemple une valeur du même ordre de grandeur que dans certains minerais sulfurés tels que la pyrrhotine, la stannite ou la molybdénite, ces deux derniers résultant comme on sait de processus pneumatolytiques. L'examen du tableau suivant est à cet égard intéressant.

TABLEAU V (bis)
Répartition du sélénium dans quelques roches (suite)

	TENEUR EN SOUFRE p. 100	TENEUR EN SÉLÉNIUM p. 100	RAPPORT Se/S
Troïlite de Corrizatillo (Chili) (163)	37,48	0,0132	1/2.840
Troïlite du Cañon du Diable (163)	d°	d°	analogue
Pyrrhotine-pentlandite (10) (167) ..		0,005	1/4.000 à 1/5.000
Molybdénite de Kneeben (Norvège)	34,85	0,019	1/1.834
Stannite de Cornouailles (Angleterre)		0,0044	1/1.170

Déposé, sous forme de séléniures métalliques, le sélénium, à l'image du soufre serait ensuite passible d'oxydation et de dissolution mais alors on assiste à une variation plus ou moins rapide du rapport Se/S selon la composition des roches encaissantes.

Dans le caliche du désert d'Atakama, dans la vallée située entre les Coast Range et les Andes au Nord du Chili, l'analyse de 14 échantillons a fourni (163), (168) :

$$S = 4\% \quad Se = 0,00051\% \quad Se/S = 1/7.850$$

Ici, le rapport Se/S diffère peu des rapports moyens précédents, parce que l'évaporation des solutions fortement salines conduisant au caliche s'est faite sur l'emplacement même de la dissolution et qu'aucun facteur de modification de répartition du soufre et du sélénium n'est entré en jeu.

Dans un échantillon d'eau de mer au contraire, prélevé à Helgoland, on a trouvé (169) (170) :

$$S = 0,088\% \quad Se = 0,000.000.4\% \quad Se/S = 1/220.000$$

Où donc est resté le sélénium si l'eau de mer en a entraîné si peu?

Là interviennent pour STROCK, à la suite des travaux de GOLDSCHMIDT et HEFTER (163) en particulier, deux explications de la séparation du soufre et du sélénium dans la nature.

Une première hypothèse fait état de l'adsorption préférentielle du sélénium par l'hydroxyde ferrique. Ainsi, la précipitation de 0,250 gr. de fer sous forme d'hydroxyde $(OH)^3Fe$ dans une solution de 500 cm³ contenant 1 mg. de sélénite SeO_3Na^2 est capable d'entraîner totalement de la solution le sélénium introduit*. Il en résulte que les dépôts constituant non seulement les minerais de fer proprement dits mais encore les sédiments de tous âges géologiques riches en hydroxyde de fer montrent bien souvent un accroissement de la teneur en sélénium et, corrélativement, un relèvement du rapport Se/S. STROCK fournit les données suivantes :

* Cette expérience est à rapprocher de l'adsorption de l'arsenic par le gel d'hydroxyde ferrique. On a donc là — comme pour l'arsenic — un moyen de combattre une intoxication éventuelle par les dérivés du sélénium.

TABLEAU V (ter)

Répartition du sélénium dans quelques roches (suite)

	TENEUR EN SOUFRE p. 100	TENEUR EN SÉLÉNIUM P. 100	RAPPORT Se/S
Minerais de fer		0,0001 à	1/250 à
Nodule de manganèse du fond de l'Atlantique		0,0005 d°	1/1.000 analogue
« Culm-schiefer » (phase marine du carbonifère en Allemagne) (elles contiennent de l'hydroxyde ferri- que).			
Teneur moyenne		0,00001	1/9.000
Pyrites de ces couches		0,0026	1/14.000
Cf. pyrite d'une couche de charbon		0,00008	
Cf. pyrite d'une goniatite		0,00005	
Schistes paléozoïques européens (171) (36 échantillons)	0,32	0,00011	1/2.900
Schistes mésozoïques japonais (171) (10 échantillons)	0,20	0,00004	1/5.000
Schistes paléozoïques japonais (171) (14 échantillons)	0,12	0,000024	1/5.000

Une seconde hypothèse est celle de l'extraction par certaines plantes aquatiques ou terrestres du sélénium dissous dans les eaux provenant du lessivage de terrains sélénifères, alors que le soufre resterait totalement ou partiellement dans la phase liquide. On expliquerait ainsi la présence du sélénium dans les schistes du crétacé supérieur de Pierre dans le Dakota, schistes d'origine marine abandonnés par les eaux de lessivage des caliches d'Atakama sur la face est de la cordillère andine. L'absorption du sélénium par les plantes rendrait compte également de la présence de cet élément dans quelques lignites, selon A. JORISSEN (172) et SMITH (173), et permettrait de comprendre une diffusion assez large de ce même sélénium à des niveaux géologiques différents.

Ces deux conceptions pourraient constituer d'excellentes hypothèses de travail car, si elles s'accordent jusqu'alors avec les analyses peu nombreuses résumées ci-dessus, aucune étude poussée dans le détail sur la géochimie du sélénium n'a fait l'objet d'aucune publication d'ensemble. Tel est d'ailleurs l'avis de STROCK lui-même :

« Not until completion of the investigation on more formations of various geological ages and especially on the calcium carbonate ones, will it be possible to make general conclusions concerning the

type of sedimentary rocks in which selenium may be expected to be present. Two processes by which selenium may accumulate in rocks by purely processes are certain, namely, absorption from the water by ferric hydroxyde and absorption by plants growing in the water or carried in from the land.

The source of selenium in soil is therefore their parent 1) selenium-rich sedimentary rocks (shales, slates, coal or lignite), 2) magmatic rocks with sulfide masses, 3) eroding « caliche » beds, 4) waters rising to the surface by capillary action which have leached any or the other types of formations. It is not yet determined whether limestones and sandstones constitute a potential source of selenium or not ».

Essais de recherches personnelles

Nos recherches personnelles ont porté sur les matériaux suivants :

1° Un basalte de Montferrier-sur-Lez prélevé sur le flanc nord du pointement basaltique émergeant de terrains éocènes à 6 km. au nord de Montpellier.

2° Un basalte de Saint-Thibéry, petite localité sur l'Hérault, à 10 km. environ au N.-N.-O. des restes du volcan post-pliocène d'Agde.

3° Un échantillon de schistes soyeux prélevés à La Malou (Hérault) au lieu dit « le petit Vichy », c'est-à-dire, après examen de la carte et du terrain, dans une région vraisemblablement cambrienne injectée d'une part de quartz plus ou moins stéatiteux et recouvert non loin de là, d'autre part, par des terrains triasiques transgressifs.

4° Un schiste rouge de l'autunien (permien inférieur), formé d'un grès à psammites rouges, prélevé entre Neffiès et le plateau de Falguéras dans la « nappe III » formant les couches les plus orientales du massif primaire de la Montagne Noire.

5° Quelques intercalations schisteuses, noires, vraisemblablement pyriteuses de cet autunien.

6° Un poudingue à ciment rouge et à éléments quartzeux du trias inférieur provenant de la même coupe géologique.

Notre espoir était de vérifier dans ces différentes régions, liées aux phénomènes volcaniques (178) ou bien à la sédimentation d'âge permien ou triasique, la présence du sélénium comme on l'avait fait soit à Hawaï (11), soit aux Etats-Unis d'Amérique dans l'Albany County central et le Wyoming (7).

La technique adoptée pour cette recherche s'inspire de celle indiquée par ROBINSON, WILLIAMS, DUDLEY et BYERS (52), du Bureau of Chemistry and soils de Washington : une prise d'essai du matériel d'étude est finement pulvérisée, tamisée et ajoutée par petites portions à 100 cm³ d'acide nitrique à la température du bain-marie bouillant,

en agitant jusqu'à réaction complète. Ce mélange est ensuite additionné de 15 cm³ d'acide sulfurique concentré, puis évaporé jusqu'à élimination complète de l'acide nitrique.

A cet endroit de la manipulation, nous avons transporté le résidu dans le ballon à distiller précédemment décrit et nous l'avons soumis à l'entraînement par l'acide chlorhydrique gazeux, selon notre mode opératoire personnel, non sans avoir ajouté de 20 à 30 cm³ d'acide sulfurique concentré pour fluidifier la masse.

Malgré tous nos soins, aucune trace de sélénium ne fut décelée par cette méthode.

Après examen critique des différentes phases de cette recherche, nous croyons pouvoir dire cependant que les expériences en question ne démontrent aucunement l'absence de sélénium dans les échantillons examinés mais au contraire l'absolue nécessité d'opérer sur des prises relativement importantes.

La limite de sensibilité de notre méthode étant représentée par le centième de milligramme, pour observer la présence d'une seule partie de sélénium dans un million de parties de matières, il conviendrait d'opérer sur 10 grammes au moins. Le mieux serait d'opérer sur une quantité beaucoup plus importante, de l'ordre de plusieurs centaines de grammes au besoin, en opérant par fractions l'entraînement chlorhydrique et en joignant à la nième portion solide introduite dans le ballon à distiller le condensat provenant de la (n-1)ème distillation; cette technique représenterait en somme l'opération connue en pharmacie sous le nom de cohobation.

Nous sommes loin de nous être placé dans ces conditions favorables si l'on observe que nous avons opéré seulement sur 10, 10, 30, 25, 30 et 25 grammes pour les essais respectifs 1°, 2°,... 6°.

Les circonstances ne nous ont pas permis de reprendre ces recherches cette critique faite.

III

APPLICATIONS A LA PHARMACODYNAMIE

On comprend mieux le pouvoir toxique du sélénium lorsque l'on connaît les chiffres suivants : la chlorose du blé (*Triticum vulgare* Vill. Hard Federation Wheat) est provoquée par la présence dans le sol du séléniate de sodium à la dose infiniment petite de 0,1 partie de sélénium pour 1 million de parties de terre; la même plante meurt pour une dose de 1 partie par million.

Un phénomène d'inhibition est heureusement observable dès que le soufre est joint à la dose de 32 parties pour 1 million sous forme de sulfate ou de soufre libre (179), mais inversement la paille et les grains provenant des plantations sur de tels terrains sélénifères sont

très toxiques pour les rats et les cobayes. W. O. ROBINSON (51) rapporte la toxicité d'une farine à 0,0005-0,0012% (5 à 12 p. par million) et celle d'un gluten à 0,009%. Le lecteur trouvera d'autres renseignements numériques à ce propos dans les publications indiquées sous les références (14) (161).

Nous en retiendrons pour la suite de nos recherches, deux faits essentiels :

1° le foie paraît être le premier foyer de concentration du toxique (the primary foci of the toxicant) dans le cadavre de l'intoxiqué car « it was atrophied, necrotic and hemorrhagic in varying degrees ».

2° la teneur en sélénium de ce viscère après intoxication peut cependant n'être pas très élevée. H. C. DUDLEY et H. G. BYERS (42) n'en ont trouvé que 25 p. par million dans le foie d'un veau.

Les recherches que nous allons relater à notre tour se borneront aux analyses des viscères d'un certain nombre d'animaux de laboratoire soumis dans le service de Pharmacodynamie de la Faculté de Pharmacie de Montpellier à divers modes d'intoxication séléniée. La description physio-pathologique des phénomènes feront l'objet d'une communication ultérieure des directeurs des services intéressés, mais le simple examen des résultats chiffrés suivants soulignera déjà quelques résultats intéressants dans ce domaine.

Quelques exemples d'intoxication rapide

1° Chez le cobaye.

Expérience I. — Un cobaye de 610 grammes reçoit en injection une solution de *sélénite* de sodium correspondant à 6 mg. de sélénium par kg d'animal. Il meurt quatre heures après l'injection.

Aucune trace de toxique n'a pu être décelée dans son foie (31 g.), son cœur (3,5 g.), sa rate (0,5 g.), ses poumons (9,7 g.), ni ses reins (5,4 g.).

Expérience II. Un cobaye de 760 g. reçoit de même en injection une solution de *séléniat* de sodium correspondant à 6 mg. de sélénium par kg. d'animal. Il meurt en quatre heures cinquante minutes.

Son foie (26 g.), son cœur (4 g.), sa rate (2 g.) ni ses reins (8 g.) ne contiennent aucune trace décelable de sélénium, mais ses poumons en renferment 0,1 mg.

De ces deux essais, deux conclusions peuvent être tirées :

A) Le toxique ne se retrouve pas dans les viscères (sauf une seule fois dans les poumons) mais, comme nous l'avons observé relativement à la recherche du sélénium dans les roches, ce résultat négatif n'impli-

que pas nécessairement que les produits examinés ne retiennent aucune trace de toxique. Nous dirons seulement que ces organes (sauf les poumons provenant de l'expérience II) renferment moins de 1/100 mg. de sélénium, dose représentant la limite de sensibilité de la méthode.

B) La présence de 0,1 mg. de sélénium dans les poumons du cobaye intoxiqué par le séléniate est le reflet de l'effort de désintoxication tenté par l'animal pour sa conservation et l'ensemble des recherches effectuées par MM. GIROUX et DOLIQUE sur les voies d'élimination en l'occurrence porte à croire que la plus importante est précisément la voie pulmonaire. Nous sommes autorisé à relever dans leur cahier d'expériences la relation d'une modification de l'haleine exhalée par leurs animaux (1.25 heure après l'injection dans le cas du sélénite, 3.30 h. dans le cas du séléniate); l'odeur caractéristique observée est celle du chou pourri. Divers auteurs l'avaient d'ailleurs déjà signalée, mais on notera ici pour la première fois semble-t-il qu'elle apparaît plus tôt dans l'intoxication rapide par le sélénite et plus tard pour le séléniate. Nous y voyons la nécessité où se trouve placé l'organisme de réduire transitoirement cette dernière forme avant de l'amener à l'état gazeux d'hydrogène sélénié ou de dérivé organique du sélénium, un séléniure par exemple, cette question ne paraissant pas nettement tranchée.

2° Chez le lapin.

Expérience III. Un lapin mâle de 1,660 kg. reçoit en injections 1,8 mg. de sélénium par kg. d'animal sous forme d'une solution isotonique de sélénite de sodium.

Dix minutes après l'injection, il émet une haleine à odeur séléneuse caractéristique. Il meurt en cinq heures.

L'analyse de ses viscères révèle une diffusion générale du toxique à tous les niveaux, sauf dans le cœur :

VISCÈRES	POIDS EN GRAMMES	SÉLÉNIUM (en mg.)
Foie	54	0,2
Poumons	15	1,8
Cœur	11	0
Reins	10	0,1
Rate	0,6	0,1
Cerveau	6,7	traces à la limite de la sensibilité, soit 0,01

On notera ici encore la présence du sélénium en abondance au niveau du poumon : plus de 50% du toxique sont encore localisés à cet endroit lors de la mort de l'animal.

Ce résultat conduit à penser que tout au moins dans cette expérience, la désintoxication ne s'effectue pas au moment précis où le véhicule sanguin pénètre dans l'alvéole pulmonaire mais plus exactement en deux phases :

a) accumulation sélective du toxique au niveau de l'alvéole;

b) libération ultérieure de ce toxique dans l'atmosphère pulmonaire.

Les poumons ne sont pas toutefois les seuls organes de défense contre l'intoxication séléniée. L'expérience III montre déjà le rôle du foie et des reins; ce rôle sera confirmé par les résultats des expériences suivantes. Quant à la rate, elle semble également participer à la défense de l'organisme, mais l'analyse précédente est la seule où nous ayons trouvé un résultat positif pour ce viscère; on conviendra que c'est une recherche délicate étant donné le faible poids de cet organe chez le lapin.

Expériences IV, V, et VI.

Dans ces trois expériences, la solution injectée est à base de séléniate de sodium et non plus de sélénite.

Le tableau suivant résume les conditions des essais et les résultats correspondants.

TABLEAU VI

Intoxication rapide par le séléniate de sodium chez le lapin

		EXP. IV		EXP. V		EXP. VI	
Quantité de toxique injectée (en mg. de sélénium par kilo d'animal)		7,2 (4 fois plus que p. exp. III)		7,2 (même remarque)		9 (5 fois plus que p. exp. III)	
Poids de l'animal		2,575 kg.		2 kg.		2,250 kg.	
Haleine sélénieuse				Emission observée 20 min. après l'injection			
Durée de survie		2 heures		1.10 h.		7 h.	
Poids et analyse des viscères	Foie	50,5 g.	0,15 mg. de Se	61 g.	1,2 mg. de Se	69 g.	0 mg. de Se
	Poumons	15,5	0	10	0	18,6	0,05
	Cœur	12	0,5	5,5	0	8,7	0
	Reins					11,7	0,15
	Rate	1,5	0	1	0	1,5	0
Cerveau						9,6	

La quantité de sélénium retrouvée dans le foie s'annule ici lorsque l'animal survit plus longtemps à son intoxication. Le foie joue donc son rôle habituel d'organe fixateur des toxiques, mais la rétention n'est pas de longue durée : que le poison soit évacué avec la bile dans l'intestin puis rejeté par les fèces, soit par un mécanisme différent; il n'en reste plus trace dans le foie lors de l'expérience VI.

Dans cette dernière expérience, on retrouve encore tardivement le sélénium dans les poumons. Cette observation met en relief à nouveau l'importance de la désintoxication par voie gazeuse plus rapidement mise en jeu (voir expériences IV et V) dans le cas du sélénite que dans le cas du séléniat : dans l'expérience V en effet, l'haleine sélénieuse caractéristique se manifeste 20 minutes après l'injection, dans l'expérience III, au contraire, pour une dose de sélénium (élémentaire) quatre fois moindre, le phénomène est noté après dix minutes seulement.

Quelques exemples d'intoxication lente

Les animaux en expérience sont uniquement des lapins.

Expérience VII. Un lapin de 1,650 kg reçoit chaque jour en injection sous-cutanée (face externe de la cuisse) et par kg. d'animal 1 mg. de séléniat de sodium dissous dans du sérum physiologique, ce qui correspond à 0,214 mg. de sélénium élémentaire.

L'animal succombe en quatorze jours d'une péritonite caractéristique et l'analyse de ses viscères fournit les résultats suivants.

VISCÈRES	POIDS EN G.	SÉLÉNIUM EN MG.
Foie	90	0,15
Poumons	11,8	0,20
Cœur	8,9	0,06
Reins	14,3	0,12
Cerveau	9,3	ε
Rate	0,6	0
Matière fécale d'une anse intestinale.	45	0
Sérosité sanglante péritonéale	90	0,1

Cette intoxication, de plus longue durée que les précédentes, montre encore le rôle des organes de défense : foie, poumons, reins, mais aucune trace de poison n'apparaît, au moment de la mort, dans le contenu intestinal.

Par contre, le cœur et la sérosité sanglante recueillie dans le péritoine témoignent de la défaillance des précédents organes au cours ou à la fin de l'intoxication.

Expériences VIII à XI.

Pour des doses moitié moindre (exp. XI), et a fortiori pour des doses encore plus faibles (exp. X), la survie des lapins intoxiqués par le séléniate de sodium passe respectivement au delà de 77 et de 120 jours. Après ce temps, les animaux ont été sacrifiés, par conséquent, les expériences n'ont pas été poursuivies.

Les durées de survie sont de même largement accrues dans le cas du sélénite qui, nous l'avons vu, présente une toxicité un peu plus grande que le séléniate.

Mais à côté de cette résistance prolongée des sujets à l'administration de doses ménagées de produits séléniés solubles, il y a lieu de noter un point très intéressant et caractéristique; au cours de ces essais d'intoxication lente, le sélénium ne s'est accumulé dans aucun organe. Contrairement aux cas d'empoisonnement lent par l'arsenic, le sélénium ne se concentre en aucun endroit d'élection dans l'organisme, on n'en retrouve plus aucune trace.

Il est dès lors tout naturel de poser la question : « *Que devient le sélénium au cours de l'intoxication?* »

Il a pu prendre quatre ou cinq voies d'élimination :

- 1° la voie urinaire;
- 2° la voie intestinale;
- 3° la voie pulmonaire;
- 4° la voie cutanée.
- 5° les phanères.

Le tableau ci-joint montre dans quelle mesure s'opère l'élimination du sélénium par les urines : elle est négligeable. Ainsi dans le cas de l'expérience IX où les urines sont les plus concentrées en toxique, la teneur n'atteint guère qu'un demi milligramme de sélénium par litre et pendant une expérience qui a duré 77 jours l'émission de sélénium par cette voie n'a pas dépassé quelques milligrammes alors que l'animal en a reçu quarante.

Si l'on ramène la teneur en sélénium dans l'urine sous la forme suivante : $0,5 \text{ partie de sélénium pour } 1.000 \times 1.000 = 1.000.000 =$ un million de parties d'urine, nos résultats sont encore supérieurs à ceux de DUDLEY (153) puisque cet auteur, au cours d'une étude analogue, n'a pu retrouver que des quantités au plus égales à 6,9 parties de sélénium pour 100 millions de parties d'urine (soit 0,07 pour 1 million).

TABLEAU VII

Intoxication lente par le sélénite et le séléniate de sodium chez le lapin

Conditions de l'intoxication	VIII),25 mg. sélénite de sodium (0,114 Se) par kg. d'animal, chaque jour.	IX 0,5 mg. sélénite de sodium (0,228 Se) par kg. d'animal, chaque jour	X Comme en VIII, mais le séléniate remplaçant le sélénite	XI Comme en IX mais le séléniate remplaçant le sélénite
Poids de l'animal :				
au départ	1,850 kg.	2,300 kg.	1,850 kg.	1,850 kg.
à l'autopsie	2,580	2,640	2,340	2,540
Durée de survie (les animaux vivaient encore lors de l'autopsie)	> 105 j.	> 77 j.	> 120 j.	> 77 j.
Poids en g. des viscères et teneur en mg. en sélénium :	(Organes conservés quelque temps en glacière et partiellement déshydratés.)			
Foie	52,7 traces	52,4 0	93 0	76 0
Cœur	2,6 0	11,7 0	13 0	9 0
Poumons	3 0	12 0	19 0	11 0
Rate	0,7 0	0,5 0	3,5 0	2 0
Reins	5 0	16,6 0	21 0	19 0
Cerveau	2,4 0	7,2 0	11 0	7 0
Urines partiellement recueillies :				
Volume	2,800 cm ³	3,630	2,900	1370
Teneur en Se	0,52 mg.	1,95	0,93	0,35
Teneur en mg. de Se par litre	0,18	0,54	0,32	0,25

Que pourrait-on dire de l'élimination par les fèces? A l'issue de l'expérience VII, nous avons vu que l'analyse des matières fécales d'une anse intestinale — soit environ 40 grammes — ne révélait la présence d'aucune trace de sélénium. Il est donc probable que cette voie d'excrétion, si elle est empruntée, joue pour une part encore moins grande que la voie urinaire.

Il nous reste à examiner la voie pulmonaire, la voie cutanée et les phanères.

MM. GIROUX et DOLIQUE n'ont jamais observé que la peau de leurs animaux présentait une odeur spéciale dont l'origine pourrait être imputée, en l'occurrence, à la présence du sélénium dans la sueur.

Jusqu'à plus ample informé, l'élimination par voie cutanée peut donc être supposée nulle en pratique.

L'analyse des phanères (les poils en particulier), aurait été particulièrement riche de conclusions peut-être. On sait le rôle des poils dans la désintoxication arsenicale. Ces expériences malheureusement n'ont pas été réalisées jusqu'alors.

En définitive, il semble qu'il faille retenir pour voies d'excrétion possibles du sélénium par l'organisme les phanères d'une part, les poumons d'autre part. Si aucun travail n'a jamais été signalé sur la répartition du sélénium dans le système pileux, il n'en est pas de même du système respiratoire et plus spécialement des poumons eux-mêmes.

Considérées sous ce dernier angle, nos recherches analytiques non seulement confirment les résultats signalés par divers auteurs antérieurs, mais elles tendent, par l'essai d'établissement de bilan de répartition qu'elles représentent, à conférer la place prépondérante à la désintoxication par voie pulmonaire dans le mécanisme d'auto-défense de l'organisme contre le sélénium.

CONCLUSION

La présente étude sur le microdosage du sélénium fait suite à un nombre fort important déjà de mémoires qui paraissaient avoir clos définitivement certaines discussions relatives aux caractères analytiques d'un élément relativement rare. Elle répond au désir exprimé ailleurs par quelques-uns de nos maîtres (14), comme nous l'avons rappelé dans l'introduction de ce travail. Elle s'intègre dans le vaste programme scientifique né des circonstances actuelles, programme où les questions de toxicologie et de pharmacodynamie occupent une place enviable. Elle tient compte de la difficulté d'approvisionnement en matières premières. Elle aboutit finalement à l'adoption de réactifs peu coûteux et surtout d'acquisition courante.

La première partie en est consacrée à la *revue critique* des différentes méthodes de dosage du sélénium, pris d'abord sous la forme de ses composés les plus simples, puis au départ de mélanges aussi complexes que les viscères d'animaux de laboratoire ou les roches constitutives de l'écorce terrestre. Cette revue, nécessaire au choix judicieux d'une base de départ pour la suite de nos recherches, devait être dominée par le souci constant de ne retenir que des méthodes présentant le double avantage de la sensibilité et de la précision.

Il convenait donc à ce titre de ne pas borner l'examen aux seules techniques permettant le dosage du métalloïde sélénium dans les milieux simples tels que les solutions aqueuses d'ions sélénieux ou séléniques, mais d'envisager l'ensemble des manipulations indispensables pour « minéraliser » de la sorte les quelques atomes de sélénium noyés dans ce microcosme que représente encore un cadavre par exemple. D'où l'obligation d'envisager tour à tour la minéralisation proprement dite, la séparation du sélénium d'avec les éléments perturbateurs au cours de son dosage et, finalement, ce dosage lui-même.

Dans la seconde partie, résultat de nos recherches personnelles, nous avons étudié systématiquement les différentes phases de cet ensemble constituant « le microdosage ».

Après avoir montré l'importance de chacun des facteurs de la *précipitation* et de la *stabilisation du sélénium colloïdal*, nous avons recherché, puis proposé un *protocole opératoire* rigoureux, spécialement adapté au dosage colorimétrique et permettant la reproductibilité des résultats. Nos mesures, effectuées avec l'aide d'un colorimètre spécial, — l'analysomètre de Jouan à double cellule photoélectrique, — pourraient tout aussi bien être reprises avec un autre bon colorimètre; elles montrent que l'on peut doser avec une précision très satisfaisante des quantités de sélénium de l'ordre du dixième de milligramme.

La méthode permet de reconnaître des quantités aussi faibles que le centième de milligramme, mais l'accroissement de la sensibilité varie évidemment en sens inverse de la précision. Ainsi, nous estimons que les erreurs relatives varient :

de 1 à 2% pour des teneurs en sélénium comprises entre 1 et 0,1 milligramme;

de 2 à 50% pour des teneurs comprises entre 0,1 et 0,02 mg.

L'étude de l'*entraînement du sélénium* aux dépens des solutions sélénieuses ou séléniques, comme aux dépens des suspensions du métal-loïde élémentaire lui-même, a pu nous conduire à des résultats intéressants. Nos conclusions apportent un progrès sur les travaux des auteurs américains qui ont le mieux étudié la question à ce jour. Quelle que soit la valence du sélénium dans le système soumis à l'entraînement (SeVI, SeIV ou Se°), nous avons montré particulièrement l'*inutilité de l'addition de brome* au véhicule entraîneur lorsque celui-ci est constitué comme nous le recommandons par l'acide chlorhydrique gazeux anhydre.

La recherche d'une méthode de *destruction* nous a paru primordiale dans ce dosage, car nous pensions l'appliquer en premier lieu à la recherche du sélénium dans les viscères d'animaux. La quantité de cet élément étant très faible à l'issue de l'intoxication séléniée, cet élément étant de plus volatil aux dépens de certains milieux, l'importance des pertes devenait relativement très grande. Le processus opératoire préconisé tient compte de ces considérations et permet une destruction jusqu'à un état suffisant pour l'entraînement sans perte.

La réduction par le métabisulfite de sodium est complète et le dosage colorimétrique termine alors une suite d'opérations rigoureuses.

La troisième et dernière partie est consacrée à diverses applications de la technique de microdosage ainsi mise au point.

En *chimie minérale*, nous avons :

1° déterminé la solubilité des séléniates de baryum, strontium et calcium. Ces valeurs sont respectivement égales à 9,23, — 136,1 et 6120 milligrammes pour 100 cm³ d'eau à 10° ± 1° C.

2° présenté quelques observations inédites sur la solubilité des sélénites de baryum et de plomb.

3° recherché le sélénium dans quelques produits de l'industrie du soufre et de ses dérivés et justifié la nécessité de cette recherche conformément aux prescriptions de la Pharmacopée française de 1937.

4° déterminé la solubilité du sélénium métalloïdique pur dans l'acide chlorhydrique en solution aqueuse de densité 1,17 à la température de 15°. Cette solubilité est faible : 12 mg. 4 pour 100 cm³.

En *géochimie*, nous avons tenté la recherche du sélénium dans quelques roches du département de l'Hérault en relation soit avec les phénomènes volcaniques connus dans cette région, soit avec le dépôt d'une sédimentation d'âge permien ou triasique comme le fait avait été signalé par l'école agronomique américaine. Les résultats furent négatifs, mais ils sont dus peut-être à une erreur de technique que nous n'avons pas eu le loisir de corriger.

Dans le domaine de la *pharmacodynamie*, nous nous sommes livrés à l'analyse d'environ 70 viscères ou produits divers provenant d'une étude entreprise au Laboratoire de pharmacodynamie de la Faculté de Montpellier sur l'action physiologique et la toxicité des sélénites et séléniates de sodium. Ces analyses ont confirmé certains points antérieurement acquis; elles ont montré en outre :

1° l'importance de la voie pulmonaire dans les cas d'intoxication aiguë ou chronique pour l'auto-défense de l'organisme ainsi attaqué.

2° l'absence de localisation du toxique en tout point de cet organisme (sauf peut être dans les phanères) dans le cas de l'intoxication chronique. Si l'absence de sélénium dans les phanères et notamment dans les poils pouvait être démontrée, le sélénium se différencierait ainsi toxicologiquement de l'arsenic dont les caractères ont fait l'objet d'études plus développées.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) PASCAL, *Traité de Chimie minérale*. Masson et Cie, édit. Paris, 1931 à 1934.
- (2) GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, publié sous la direction de Grignard, Dupon et Locquin. Masson, édit., Paris (en cours de publication).
- (3) BYERS, *Ind. eng. chem.* 1937, 29, 1200.
- (4) ROBINSON, *Ind. eng. chem.* 1936, 28, 736.
- (5) BYERS et LAKIN, *Canad. J. Research.* 1939, 17 B, 364.
- (6) TRELEASE et MARTIN, *Botan. Rev.* 1936, 2, 373.
- (7) BEATH, *Science.* 1936, 83, 104.
- (8) FRANKE et PAINTER, *Cereal Chem.* 1936, 13, 67.
- (9) HIND, KARRER et KENNEDY, *J. agr. Research.* 1936, 52, 933.
- (10) HORN, NELSON et JONES, *Cereal Chem.* 1936, 13, 126.
- (11) BYERS, WILLIAMS et LAKIN, *Ind. eng. chem.* 1936, 28, 821.
- (12) WILLIAMS et BYERS, *Ind. eng. chem.* 1936, 28, 912.
- (13) LAKIN, WILLIAMS et BYERS, *Ind. eng. chem.* (Ind. ed.). 1938, 30, 599.
- (14) DOLIQUE, GIROUX et MOUGNAUD, *Bull. pharm. du Sud-Est*, 1938, 246, 285, 367.
- (15) DOLIQUE, GIROUX et Mlle ROCA, *Sur la recherche toxicologique du sélénium* (travaux inédits).
- (16) COUSEN, *J. soc. glass tech.* 1923, 7, 303.
- (17) HORN, *Ind. eng. chem.* (Anal. ed.), 1934, 6, 34.
- (18) BORDAS et BRUÈRE, *C. R. Acad. Sc.*, 1915.
- (19) BORDAS et BRUÈRE, *Bull. Soc. Méd. lég.* 1915-1916.
- (20) SEMENSTOV et LEMBERSKI, *Farmatsevtitchin J.* 1939, 12, 1-14.
- (21) WREDE, *Z. physiol. chem.* 1920, 109, 272.
- (22) BRADT et LYONS, *J. am. chem. soc.* 1926, 48, 2642.
- (23) BECKURTS, *Arch. pharm.* 1902, 240, 656.
- (24) DREW et PORTER, *J. am. chem. soc.* 1929, 9, 2091.
- (25) SHAW et REID, *J. am. chem. soc.* 1927, 49, 2330.

- (26) FONZES - DIACON, *Précis de toxicologie*. Maloine, 2^e édit., Paris, 1912.
- (27) D^r L. BARTHE, *Toxicologie chimique*. Vigot, édit., Paris, 1918.
- (28) OGIER et KOHN-ABREST, *Traité de chimie toxicologique*, 2 vol., Doin, édit., Paris, 1924.
- (29) KOHN-ABREST, *Précis de toxicologie*. Doin, édit., Paris, 1934.
- (30) DOURIS, *Toxicologie moderne*. Vigot, édit., Paris, 1935.
- (31) FABRE, *Leçons de toxicologie*. Hermann et Cie, édit., Paris, 1935.
- (32) SCHLAGDENHAUFEN et PAGEL, *Ann. d'Hyg. et de Méd. lég.* [3]. 1898, 40, 5.
- (33) KAHANE, *Bull. Soc. chim. biol.* 1932, 14, 299.
- (34) GORTNER et LEWIS, *Ind. eng. chem.* (anal. ed.). 1939, 31, 198.
- (35) MILLON, *C. R. Acad. Sc.* 1864, 59, 195.
- (36) POUCHET, *C. R. Acad. Sc.* 1881, 92, 252.
- (37) DENIGÈS, *Bull. Soc. ph. Bordeaux*. 1901, 227; — *Précis de chimie analytique*. 1913, 380.
- (38) VILLIERS, *Bull. Soc. Chim.* [3]. 1897, 17, 675.
- (39) MEILLÈRE, *Bull. Sc. pharm.* 1908, 15, 448-457.
- (40) BRETEAU, *Bull. Soc. chim.* [4], 1911, 9, 615.
- (41) JAULMES, *Travaux pratiques de toxicologie*. Faculté de Pharmacie de Montpellier.
- (42) DUDLEY et BYERS, *Ind. eng. chem.* (Anal. ed.). 1935, 7, 3.
- (43) WILLIAMS et LAKIN, *Ind. eng. chem.* (Anal. ed.). 1935, 7, 409.
- (44) CHABRIÉ, *Bull. Soc. chim* [3], 1890, 3, 245, 677; — 1890, 4, 178.
- (45) CLASINITZER, *Ann. pharm. chem. lieb.* 1879, 196, 265.
- (46) EVANS et RAMSAY, *J. chem. soc.* 1884, 45, 62.
- (47) SELLS, d'après PASCAL, *Traité de Chimie minérale*. Masson et Cie, éd., Paris, 1932, 2, 325.
- (48) GOOCH et PEIRCE, *Amer. J. Sci. Siliman.* 1896, 1, 181; — *Methods in chemical analysis*. New-York, 1912.
- (49) WELLS, *J. wash. Acad. Sci.* 1928, 18, 127.
- (50) NOYES et BRAY, *Qualitative analysis for the rare elements*. Macmillan Co. New-York, 1927.
- (51) ROBINSON, *J. assoc. official agr. chem.* 1933, 16, 423.
- (52) ROBINSON, WILLIAMS, DUDLEY et BYERS, *Ind. eng. chem.* (Anal. ed.). 1934, 6, 274.
- (53) LENHER et SMITH, *Ind. eng. chem.* (Anal. ed.). 1924, 16, 837.
- (54) SPACU, *Bull. Soc. chim.* 1936, 3, 159.
- (55) RIPAN - TILICI, *Z. anal. Chem.* 1935, 102, 343.
- (56) RIPAN - TILICI, *Z. anal. Chem.* 1935, 102, 28.
- (57) GELBACH et KING, *J. phys. Chem.* 1937, 41, 803.
- (58) ROSENHEIM et KRAUSE, *Z. anorg. Chem.* 1921, 118, 180.
- (59) RIPAN - TILICI, *Z. anal. Chem.* 1939, 117, 320.

- (60) URBAN et MELOCHE, *J. amer. chem. soc.* 1928, 50, 3003.
- (61) WILLARD et FENWICK, *J. amer. chem. soc.* 1923, 45, 933.
- (62) TOMICEK, *Rec. trav. chim. Pays-Bas.* 1924, 43, 784.
- (63) SOMEYA, *Z. anorg. Chem.* 1930, 187, 337.
- (64) RIPAN - TILICI, *Z. anal. Chem.* 1939, 116, 431; — 117, 47.
- (65) SCHMIDT, *Arch. pharm.* 1914, 252, 161.
- (66) STOVER et HOPKINS, *Ind. eng. chem.* 1927, 19, 510.
- (67) LEBEAU et COURTOIS, *Traité de pharmacie chimique*. 1^{re} édit. Masson, édit. Paris, 1929, 1, 437.
- (68) PASCAL, *Traité de Chimie minérale*. Masson et Cie, édit., Paris, 1932, 2, 297.
- (69) R. SANTONI CALERO, *Thèse Doctorat médecine*. Paris, 1938.
- (70) CROOKES, *Dictionnaire de Würtz*. 4, 1459.
- (71) REBIÈRE, *C. R. Soc. biologie*. 1912, 512.
- (72) SHERILL et IZARD, *J. amer. chem. soc.* 1928, 50, 1665.
- (73) PETTERSON, *Z. anal. Chem.* 12, 287.
- (74) GOOCH et EVANS, *Z. anorg. Chem.* 1895, 10, 253.
- (75) DOLIQUE, *Ann. chim. anal.* 1936, 18, 313.
- (76) PAGEL et MIERS, *Ind. eng. chem. (Anal. ed.)*. 1938, 10, 334.
- (77) SOTH et RICCI, *Ind. eng. chem. (Anal. ed.)*. 1940, 12, 328.
- (78) MEYER, *Z. anorg. Chem.* 1902, 31, 399.
- (79) MILLE BLOT, *Thèse Doctorat pharmacie*. Paris 1932, 70, 100.
- (80) JANNASCH et MULLER, *Ber.* 1898, 31, 2393.
- (81) JANNEK et MEYER, *Z. anorg. Chem.* 1913, 83, 51.
- (82) PELLINI et SPELTA, *Gazz. chim. ital.* [11]. 1903, 33, 89.
- (83) WEBER, *Z. anal. Chem.* 1911, 50, 509.
- (84) GUTBIER et ENGEROFF, *Z. anal. Chem.* 1915, 54, 193.
- (85) STRECKER et SCHATOW, *Z. anal. Chem.* 1924, 64, 218.
- (86) BENESCH et ERDHEIM, *Chem. Ztg.* 1930, 54, 954.
- (87) HOVORKA, *Coll. trav. chim. Tchécoslovaquie*. 1935, 7, 273.
- (88) *Ibid.* 1932, 4, 300.
- (89) FEIGL et DEMANT, *Mikrochim. acta*. 1937, 1, 322.
- (90) JANNASCH et MULLER, *Ber.* 1898, 31, 2388.
- (91) LENHER et KAO, *J. amer. chem. soc.* 1925, 47, 768, 2454.
- (92) FALCIOLA, *Ann. chim. appl.* 1927, 17, 357.
- (93) DENIGÈS, *Bull. Soc. ph. Bordeaux*. 1937, 197.
- (94) MEYER et JANNEK, *Z. anal. Chem.* 1913, 52, 534.
- (95) GUARESCHI, *Suppl. annuella alla Enc. di chimica*. 1915, 124.
- (96) ORLOW, *Chem. Ztg.* 1901, 25, 66.
- (97) KELLER, *J. amer. chem. soc.* 1897, 19, 771.
- (98) CHALLENGER et PETERS, *J. chem. soc. London*. 1928, 1364.
- (99) SPICA, *Gazz. chim. ital.* 1877, 7, 90.

- (100) MEURICE, *Analyse*, 1912, 1, 104.
- (101) BAUER, *Ber.* 1913, 48, 507.
- (102) Mlle BLOT, *Thèse Doctorat pharmacie*. Paris 1932, 65, 101.
- (103) GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* 1904, 41, 448.
- (104) GUTBIER et ROHN, *Z. anorg. Chem.* 1903, 34, 448.
- (105) KLASON et MELLQUIST, *Z. angew. Chem.* 1912, 25, 514.
- (106) SCHMIDT, *Metall. u. Erz.* 1925, 22, 511.
- (107) FRIDLI, *Pharm. Zentralhalle.* 1926, 67, 369.
- (108) STEEL, *Chem. news.* 1902, 86, 135.
- (109) IWANOW, *Chem. Ztg.* 1908, 32, 468.
- (110) LJUNG, *Ind. eng. chem. (Anal. ed.)*. 1937, 9, 328.
- (111) HALL, *Ind. eng. chem. (Anal. ed.)*. 1938, 10, 395.
- (112) MONNIER, *Ann. chim. anal. appl.* 1915, 20, 1.
- (113) MOSER et PRINZ, *Z. anal. Chem.* 1918, 57, 277.
- (114) MUTHMAN et SCHAFER, *Ber.* 1893, 26, 1, 1008.
- (115) GOOCH et REYNOLDS, *Z. anorg. Chem.* 1895, 10, 248.
- (116) HAUTEFEUILLE, *C. R. Acad. Sc.* 1869, 68, 1554.
- (117) GOOCH et PEIRCE, *Z. anorg. Chem.* 1895, 11, 249.
- (118) PEIRCE, *Z. anorg. Chem.* 1896, 12, 409.
- (119) NORTON, *Z. anorg. Chem.* 1899, 20, 228.
- (120) PELLINI et PEDRINA, *Rend. R. Acc. dei Lincei*, 1908, 5, 17; 11, 78.
- (121) BECKMANN et collab., *Z. anorg. Chem.* 1913, 80, 221; — 1914, 84, 97, 112.
- (122) SCHOTT, SWIFT et DON JOST, *J. amer. chem. soc.* 1928, 50, 721.
- (123) SHIBATA, *J. Jap. chem. soc.* 1927, 47, 200; — *Sc. Rpts Tôhoku Impr. Univ.* 1937, 26, 248.
- (124) BERG et TEITELBAUM, *Chem. Ztg.* 1928, 52, 142.
- (125) MEYER et GARN, *Z. anal. chem.* 1914, 53, 29.
- (126) PERKINS, *Z. anorg. Chem.* 1910, 67, 361.
- (127) GRABE et PETREN, *Svensk. Kem. Tidskrift.* 1913, 24, 128.
- (128) VIGNOLI et SAVELLI, *J. pharm. chim.* 1938, 27, 437.
- (129) NIELSEN, MAESER et JENNINGS, *J. amer. chem. soc.* 1939, 61, 440.
- (130) NORRIS et FAY, *Amer. Chem. J.* 1896, 18, 705.
- (131) COLEMAN et Mac CROSKY, *Ind. eng. chem. (Anal. ed.)*. 1936, 8, 196.
- (132) *Ibid.* 1937, 9, 431.
- (133) WERNIMONT et HOPKINSON, *Ind. eng. chem. (Anal. ed.)*. 1940, 12, 308.
- (134) TREADWELL, *Manuel de Chimie analytique*. 4^e édit. française, 2, 257. Dunod, édit., Paris, 1925.
- (135) COLEMAN et Mac CROSKY, *J. amer. chem. soc.* 1937, 59, 1458.

- (136) EVANS, *Analyst*. 1939, 64, 87.
- (137) SHAVEN et Mac CROSKY, *Ind. eng. chem. (Anal. ed.)*. 1940, 12, 74.
- (138) GOOCH et CLEMONS, *Z. anorg. chem.* 1895, 9, 360.
- (139) LITTMANN, *Chem. Ztg.* 1927, 51, 323.
- (140) LITTMANN, *Z. angew. Chem.* 1906, 19, 1081.
- (141) CONDON et BRAY, *Chem. News*, 1924, 128, 266.
- (142) SCHRENK et BROWNING, *J. amer. chem. soc.* 1926, 48, 2550.
- (143) Mlle BLOT, *Thèse Doctorat pharmacie*, Paris, 1932, 102.
- (144) MARINO, *Z. anorg. Chem.* 1909, 65, 32; — *Gazz. chim. ital.*, 1910, 40, 211.
- (145) STAMM et GÖHRING, *Z. anal. Chem.* 1940, 120, 230.
- (146) FRIEDRICH, *Z. angew. Chem.* 1902, 15, 852.
- (147) A. C. TWONEY, et S. J. TWONEY, *Science*, 1936, 83, 470.
- (148) A. C. TWONEY, S. J. TWONEY et L. R. WILLIAMS, *Science*, 1939, 90, 572.
- (149) E. P. PAINTER et K. W. FRANKE, *Cereal Chem.* 1936, 13, 172.
- (150) *Ibid.*, *J. biol. chem.* 1935, 111, 643.
- (151) *Ibid.*, *J. Nutrition*. 1936, 10, 599.
- (152) O. A. BEATH, H. F. EPPSON et C. S. GIBBERT, *Wyoming Agr. Expt. Sta.*, Bull. n° 206, 1935.
- (153) H. C. DUDLEY, *Am. J. Hyg.* 1936, 23, 169.
- (154) MEYER et MOLDENHAUER, *Z. anorg. Chem.* 1921, 116, 198.
- (155) Etablissements Jouan, 113, Bd Saint-Germain, Paris-VI^e.
- (156) MEYER, *Z. anal. Chem.* 1914, 53, 145.
- (157) TRADWELL, *Manuel de Chimie analytique*. 4^e édit. française, 1, 559. Dunod, édit., Paris, 1925.
- (158) GEILMANN et WRIGGE, *Z. anorg. Chem.* 1933, 210, 357.
- (159) LYONS, *J. amer. chem. soc.* 1902, 24, 1085; — 1926, 48, 2642.
- (160) Mlle BLOT, *Thèse Doctorat pharmacie*. Paris, 1932, 95; 89, 96.
- (161) LESTER W. STROCK, *The Distribution of Selenium in Nature*. *Am. Journ. Pharm.* 1935, 107, 144, 157.
- (162) Cf., dans le même périodique, 1935, 107, 141-143, l'éditorial intitulé « Selenium the Strange ».
- (163) V. M. GOLDSCHMIDT et O. HEFTER, *Nachr. d. Ges. d. Wiss.. Göttingen, Math.-Phys. Kl.* 1933, 245.
- (164) DALTER, *Handbuch der Mineralchemie*, 1926, IV (1), 813.
- (165) K. T. WILLIAMS et H. G. BYERS, *Ind. eng. chem. (Anal. ed.)*. 1934, 6, 296.
- (166) I. NODDACK et W. NODDACK, *Die Geochemischen Verteilungs-Koeffizienten der Elemente*, *Svensk Kemisk Tidskrift*. 1934, 46, 173.
- (167) W. LINDGREEN, *Mineral Deposits*. New-Work, 1928, 893.
- (168) *Ibid.*, 1928, 340.

- (169) V. M. GOLDSCHMIDT, *Grundlagen der quantitativen Geochemie-Fortschritt d. Min.* 1933, 17, 118.
- (170) Th. G. THOMPSON et R. J. ROBINSON, *Chemistry of the Sea-National Research Council. Physics of the Earth V. Oceanography.* 1932, 95.
- (171) MINAMI, *Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.*, article présenté le 22 février 1935.
- (172) A. JORISSEN, *Annales de la Société géologique de Belgique*, 1895-1896, 23, 101.
- (173) SMITH, *Jour. Soc. Chem. Ind.* 1903, 22, 201.
- (174) BERZELIUS, *Traité de Chimie*, 1830, 2, 397.
- (175) BRUCKNER, *Z. anal. Chem.* 1933, 94, 305.
- (176) MEYER et FRIEDRICH, *Z. physik. Chem.* 1922, 102, 369.
- (177) ETARD, *Ann. Chim. Phys.* [7], 1894, 2, 551.
- (178) B. GÈZE, *Observation sur le volcanisme dans la région de Montpellier.* C. R. somm. Soc. géol. France, 1937, 261-262.
- (179) A. N. HIND-KARRER, *Journ. Agri. Research.* 1934, 49, 243.
- (180) KOHLRAUSCH, *Z. physik. Chem.* 1905, 50, 355; 1908, 64, 129.
- (181) BRANDES, *Archiv. Apothekerver.* 1830, 33, 61.
- (182) FRESENIUS, *Liebigs Ann.* 1846, 59, 120.
- (183) HULETT et ALLEN, *J. amer. chem. soc.* 1902, 24, 667.
- (184) ROGOWICZ, *Z. Ver. Rübenz Ind.* 1905, 938 (d'après Pascal, *Traité de Chimie minérale.* Masson, édit., Paris, 1934, 6, fasc. II, 1253.)
- (185) E. B. STARKEY et N. E. GORDON, *Journal of ind. and eng. Chem.* 1922, 14, 541.

ANNEXE I

NOTICE SUR L'ANALISCOMETRE JOUAN A CELLULES PHOTO-ELECTRIQUES

(Système Szekely-Schwartz, breveté S.G.D.G.)

Pour compléter les premières indications fournies page 48, nous allons donner ici :

1° la théorie plus correcte de l'instrument, sa description et son mode d'emploi d'après le constructeur lui-même, —

2° quelques observations personnelles sur l'utilisation de cet appareil.

Théorie de l'analyscomètre

« En intercalant sur le passage des rayons lumineux d'une source quelconque, une cuve renfermant une solution colorée, on constate une diminution de l'intensité lumineuse due à une absorption de lumière par la solution.

Cette absorption est différente suivant les composantes de la lumière blanche : c'est ainsi qu'une solution bleue absorbe principalement les rayons jaunes; une solution rouge les rayons verts, et inversement.

Les différences de teintes de solution de même nature proviennent des différences de concentration.

Une solution de faible concentration absorbera moins de lumière que la même solution de concentration plus élevée. La concentration de la solution peut donc être déterminée par la mesure de l'absorption.

Soit :

1° l'intensité de la lumière incidente;

I^1 l'intensité de la lumière ayant traversé la solution colorée (I^1 sera inférieur à I^0 par suite de l'absorption de la lumière). L'absorption sera représentée par la diminution d'intensité lumineuse pour une intensité incidente égale à l'unité, c'est-à-dire par

$$A = \frac{I^0 - I^1}{I^0} = 1 - \frac{I^1}{I^0}$$

$\frac{I^1}{I^0}$ représente la perméabilité du milieu considéré.

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorption de lumière monochromatique, produite par une solution colorée déterminée, est proportionnelle à la quantité de matière traversée par la lumière.

Soit donc un faisceau lumineux de longueur d'onde λ ayant une section de surface égale à l'unité tombant sur une solution colorée d'épaisseur l ,

I l'intensité lumineuse, en un point P, après un parcours de longueur x ... à l'intérieur de la solution.

I^0 et I^1 l'intensité lumineuse à l'entrée et à la sortie de la solution.

c la concentration de cette solution.



L'absorption $\frac{dI}{I}$ pour un parcours dx à partir du point P s'exprime par la relation

$$\frac{dI}{I} = -\epsilon \lambda c dx$$

$c dx$ représente la quantité de matière traversée par le faisceau lumineux. $\epsilon \lambda$ est une constante dépendant de la longueur d'onde λ et de la nature du milieu absorbant.

On en déduit par intégration :

$$\int_{I^0}^{I^1} \frac{dI}{I} = -\epsilon \lambda c \int_0^l dx$$

$$\text{Log. } I^1 - \text{Log. } I^0 = -\epsilon \lambda c l,$$

$$\text{Log. } \frac{I^1}{I^0} = -\epsilon \lambda c l.$$

$$\frac{I^1}{I^0} = e^{-\epsilon \lambda c l}.$$

L'absorption sera donc :

$$A = \frac{I^0 - I^1}{I^0} = 1 - e^{-\epsilon \lambda c l}.$$

La formule précédente montre que, pour une solution déterminée et pour une lumière monochromatique de longueur d'onde λ , l'absorption ne dépend que de la concentration et de l'épaisseur traversée.

Si on fait agir la lumière sur une cellule photoélectrique, on observe la formation d'un courant proportionnel à l'éclairement et par conséquent à l'intensité lumineuse ci-dessus définie.

En appelant i^0 , le courant émis par la cellule sous l'effet de l'intensité lumineuse I^0 , i^1 le courant émis par cette même cellule après absorption de lumière par la solution colorée, on pourra écrire :

$$i^1 = i^0 e^{-k\lambda cl}$$

Reprenant la technique d'utilisation de l'appareil décrit précédemment, l'appareil étant réglé de façon à avoir un courant nul, les courants émis par les deux cellules sont égaux par définition, soit donc i^0 leur valeur.

Lorsque nous intercalons sur l'une des cellules un écran coloré fixe, le courant de la cellule correspondante est ramené à une valeur i^2 .

$$i^2 = i^0 \times M$$

M étant une constante dépendant de l'écran.

Le galvanomètre déviara et le courant mesuré sera égal à :

$$i^1 - i^2 = i^0 (1 - M)$$

En intercalant sur le parcours de la deuxième cellule une cuve remplie d'une solution colorée de concentration c sous une épaisseur l , le courant de cette cellule deviendra :

$$i^1 = i^0 e^{-k\lambda cl}$$

L'indication du galvanomètre correspondra à la différence des courants i^1 et i^2 , soit $i^1 - i^2$, en supposant, comme nous l'avons fait, que l'absorption de la cuve soit moins forte que celle de l'écran.

$$\text{On aura donc : } i^1 - i^2 = i^0 e^{-k\lambda cl} - i^0 M$$

$$\text{ou } i^1 - i^2 = i^0 \left(e^{-k\lambda cl} - M \right)$$

Le rapport des deux mesures :

$$\frac{i^1 - i^2}{i^1 - i^2} = \frac{i^0 \left(e^{-k\lambda cl} - M \right)}{i^0 (1 - M)} = \frac{e^{-k\lambda cl} - M}{1 - M}$$

permet ainsi d'éliminer i^0 et donne un nombre qui ne dépend que de c et de l .

Ce nombre est bien caractéristique de la concentration pour une cuve d'épaisseur l connue.

Description de l'analyscomètre

Le colorimètre monté dans un châssis comporte en A un bloc renfermant la source d'éclairage.

Cette source de lumière est constituée par une lampe de projection fixée dans le capot A au foyer d'un miroir sphérique dont l'orientation est réglée par une vis micrométrique B.

La lumière de la lampe traverse un châssis C dans lequel on insère soit une plaque de verre optique pour diminuer l'influence des rayons infra-rouges sur les cellules, soit un écran coloré pour travailler en lumière pratiquement monochromatique.

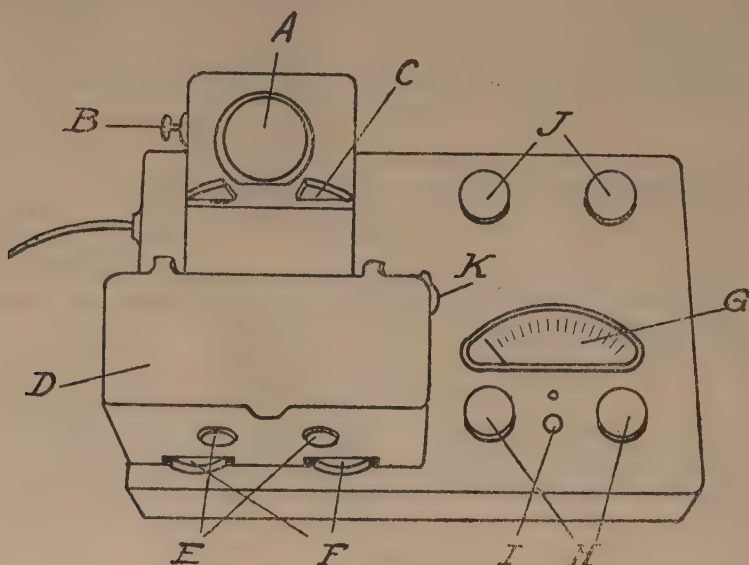


Fig. 15. — ANALISCOMÈTRE JOUAN.

A l'intérieur du bloc D, deux ouvertures partagent la lumière en deux faisceaux correspondant à la surface des cellules photo-électriques, fixées par deux boutons E, permettant un démontage facile pour remplacement éventuel.

Les cuves montées sur leurs supports sont placées à l'intérieur du bloc dans des logements correspondants et peuvent être mises sur le parcours des rayons lumineux ou éliminées par la simple manœuvre de disques molletés à ressorts F.

L'appareil est muni d'un galvanomètre de grande sensibilité G comportant deux rhéostats H pour le réglage de la sensibilité.

Un bouton poussoir I permet de couper les rhéostats de façon à obtenir la sensibilité maximum du galvanomètre pour le réglage initial du zéro.

La sensibilité des cellules peut être modifiée par deux potentiomètres J.

Enfin un diaphragme K agissant simultanément sur le passage des deux faisceaux lumineux permet d'obtenir un éclaircissement plus ou moins grand des cellules, et une tirette permet de masquer plus ou moins complètement l'une ou l'autre des cellules.

Mode d'emploi de l'appareil

Les boutons H et J étant tournés à fond, placer l'écran rose à gauche et la cuve remplie d'eau distillée à droite, en dehors du passage des rayons lumineux.

Allumer la lampe A et attendre quelques secondes.

Régler l'appareil au zéro pour avoir l'égalité de débit des deux cellules, en agissant sur la vis B pour ramener l'aiguille du galvanomètre à la division O.

Au moyen des disques molletés F, amener l'écran et la cuve sur le passage des rayons lumineux. Tourner les boutons H des rhéostats, de façon à faire dévier le galvanomètre et amener l'aiguille sur la division 100. (Si l'absorption de l'écran est trop faible pour que le galvanomètre puisse dévier jusqu'à 100, régler celui-ci à 80, 70 ou une valeur moindre.

Vérifier le zéro en déplaçant l'écran et la cuve.

Remplacer ensuite l'eau distillée par le liquide à examiner et noter la déviation.

Différentes mesures avec des solutions titrées permettent de construire une courbe d'étalonnage.

Remarques personnelles sur l'utilisation de l'analyscomètre

Indépendamment des précautions de simple bon sens indiquées par le constructeur en vue de ménager à la fois cellules et galvanomètre, il n'est pas superflu d'attirer l'attention sur la nécessité de procéder d'une manière constante à certaines vérifications.

A. — Constance de la tension du secteur.

Une phrase malencontreusement équivoque peut être relevée dans la notice du constructeur : « Il (l'analyscomètre) n'est pas sensible aux variations de tension de secteur dans une limite pratique de + ou

— 25%, à condition naturellement que cette tension ne varie pas notablement pendant la durée de la mesure qui n'excède pas quelques secondes ».

La lecture de ce texte paraît en outre être en opposition formelle avec la théorie de l'appareil donnée ci-dessus puisque le calcul établi revient à l'élimination de i^0 , intensité du courant émis par chaque cellule au début du réglage.

Afin de nous rendre compte de l'influence des variations de tensions sur le réglage de l'appareil, nous avons disposé un survolteur sur le circuit d'alimentation de la source lumineuse et nous avons procédé au réglage à 100 du galvanomètre, pour une tension de 140 volts. Ceci fait, sans rien changer au réglage de l'analysomètre, nous avons diminué progressivement la tension du courant, jusqu'à 95 volts. La courbe 16 ci-jointe montre dans quelle mesure varient les indications maxima du galvanomètre et, par conséquent, dans quelle mesure variaient les déterminations effectives au cas d'une fluctuation de la tension : au voisinage de 100 volts, la dérivée $\frac{dx}{dV}$ prend une valeur sensiblement égale à l'unité, x désignant la déviation en unités arbitraires portées sur le cadran du galvanomètre et V la tension des volts.

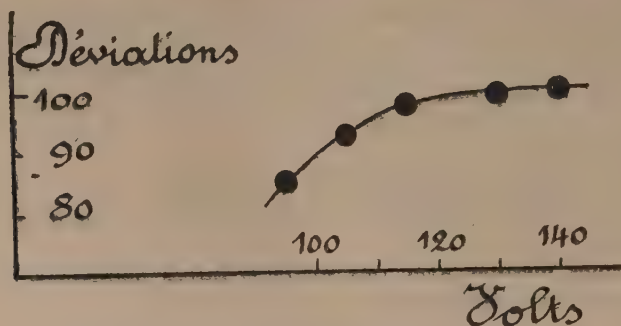


Fig. 16. — Influence des variations de tension du circuit d'éclairage sur la déviation du galvanomètre.

Les variations $\frac{dx}{dV}$ ne sont donc pas négligeables et elles justifient

la précaution qu'a prise le constructeur d'accompagner la phrase litigieuse de la recommandation suivante : « Une simple lecture supplémentaire finale permet d'ailleurs de s'assurer rapidement que la tension du secteur n'a pas varié pendant la mesure et de contrôler le chiffre obtenu. »

C'est là une précaution absolument indispensable dans un secteur où les fluctuations ne sont jamais nulles.

B. — Protection des cellules.

Les cellules montées sur l'analyscomètre sont des cellules dites « à couche d'arrêt » ou « à effet antérieur et à couche de sélénium ».

Elles sont sensibles dans un domaine du spectre beaucoup plus étalé que pour l'œil humain comme le montre la courbe ci-jointe.

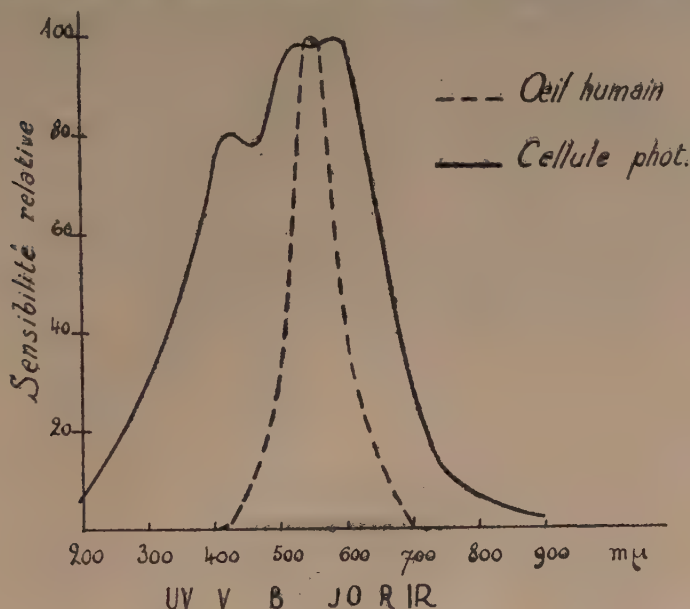


Fig. 17. — Sensibilité d'une cellule en fonction de la longueur d'onde et par rapport à la sensibilité de l'œil humain.

Elles fournissent des courants faciles à mesurer, puisque leur débit est d'environ 0,4 milliampères par lumen.

Mais elles paraissent en outre, comme nous l'avons constaté, particulièrement sensibles aux émanations acides.

Il convient donc, pour les ménager, de toujours couvrir les cuves au moyen d'un couvercle ad hoc.

C. — Usure des parties mécaniques de l'appareil.

Egalement pour protéger les cellules contre une « fatigue » très nette en cours d'éclairement trop prolongé, il est instamment recommandé de « couper la lumière aussitôt la mesure effectuée, ou entre deux mesures » ou bien encore « de fermer le diaphragme K entre deux mesures, sans éteindre la lampe »; de cette dernière façon, « la lampe reste en permanence à son état de régime normal ».

Une cause d'erreur peut cependant résulter de la manipulation prolongée de ce diaphragme K. Cette partie de l'appareil porte, en effet, deux ergots de laiton dont le rôle est d'entraîner en sens inverse l'une de l'autre deux tirettes également en laiton percées d'orifices convenables pour le passage du flux lumineux; l'obturation de l'une de ces ouvertures par la partie pleine de la tirette opposée revient à escamoter le flux correspondant. Or, l'usure des ergots peut devenir telle que l'obturation en question ne soit plus réalisée d'une manière totale. Il nous est arrivé de travailler quelque temps dans ces conditions, la lampe allumée, le couvercle du capot D baissé jusqu'au jour où nos cellules, fatiguées d'une éclairage abusif que nous ne soupçonnions pas, nous ont fourni des résultats aberrants et contraint à reprendre nos déterminations correctement.

A notre avis, un simple volet basculant placé sur le trajet des flux lumineux, permettrait au constructeur de résoudre le problème. Sa place est tout indiquée au contact du châssis C; un bouton extérieur au bloc permettrait son escamotage facile.

ANNEXE II

NOTICE SUR UN THERMOSTAT ET SES DIVERS ACCESSOIRES

On a vu la nécessité de précipiter le sélénium à l'état colloïdal dans des conditions parfaitement déterminées, notamment à une température rigoureusement constante. Nous avons dû pour cela construire nous-même un thermostat.

La cuve thermostatique est un parallélépipède en cuivre ayant pour dimensions de base 50 cm. sur 40 cm. et pour hauteur 35 cm. Au milieu des deux grandes faces latérales sont percées deux fenêtres carrées de 10 cm. de côté fermées par des glaces épaisses permettant de voir l'intérieur de la cuve et de lire la température donnée par le thermomètre sans sortir celui-ci.

Cette cuve est placée dans une grande caisse calorifugée avec de la sciure de bois présentant deux fenêtres en regard de celles de la

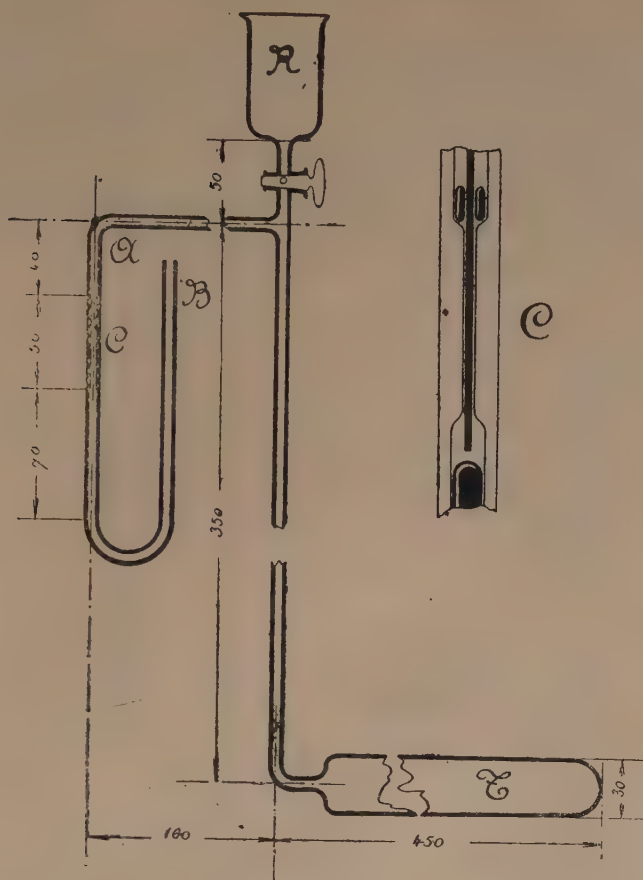


Fig. 18.

cuve. La caisse est recouverte d'un couvercle de bois dont la partie inférieure est doublée d'une plaque métallique pour éviter son gauchissement par la vapeur d'eau.

Le chauffage est réalisé par une résistance électrique de 350 watts sur 110 volts plongeant dans l'eau au voisinage de l'agitateur.

La partie essentielle de l'appareil est le thermorégulateur. Nous nous sommes inspiré du système décrit par E. B. STARKEY et N. E. GORDON (185).

Un gros tube en verre rempli de toluène communique d'une part avec un entonnoir à robinet R et d'autre part avec un tube en U. Ce tube en U est formé de deux branches différentes. L'une d'elles possède dans la partie médiane un tube capillaire C de 5 cm. de long et de 0 mm. 5 de diamètre intérieur. L'autre branche B a partout le même diamètre; on

y introduit du mercure jusqu'à ce qu'il arrive à 0 mm. 5 au-dessous de la partie inférieure du capillaire, et on emprisonne dans ce capillaire un petit volume d'air au moyen d'une goutte de mercure formant bouchon à sa partie supérieure. Le tube en U présente à sa base un petit robinet permettant de vider le trop plein de mercure et de régler son niveau. Le capillaire est traversé par un fil de platine de 0 mm. 355 de diamètre, qui amène le courant, et qui arrive à 0 mm. 5 au-dessous du capillaire. Le courant sort de la branche B par un fil de ferro-nickel formant difficilement un amalgame avec le mercure et le laissant par conséquent propre.

Le mercure étant amené jusqu'à ce que sa surface affleure exactement l'extrémité du fil de platine, on remplit complètement l'appareil de toluène par le réservoir R.

Ce réservoir doit avoir une capacité en rapport avec la dilatation du toluène entre les températures extrêmes d'utilisation. L'appareil contenant $V^{20} = 300 \text{ cm}^3$ de toluène à 20° . Un calcul simple tenant compte du coefficient vrai de dilatation du toluène établit à 36 cm^3 environ la variation du volume ($V^{100} - V^{20}$) entre 20° et 100° .

Nous avons choisi un tube entonnoir d'une quarantaine de centimètres cubes de capacité.

On place alors le thermorégulateur dans le bain, le gros tube de toluène se logeant dans le fond de la cuve et le réservoir un peu au-dessus du couvercle du thermostat. On maintient le robinet du réservoir ouvert; la température de l'eau du bain s'élevant, le toluène se dilate dans le réservoir R. Lorsque le thermomètre indique la température désirée, on ferme le robinet: le toluène continuant à se dilater pousse alors la petite goutte de mercure et par suite l'air du capillaire qui refoule le mercure dans la branche B. Le contact est ainsi rompu entre le fil de platine et le mercure. La résistance chauffante placée en série avec le thermorégulateur cesse de fonctionner. Une diminution de température provoque la contraction du toluène, ce qui rétablit le courant dans la résistance chauffante. Une nouvelle dilatation amènera la rupture du courant et ainsi de suite. Après une ou deux étincelles, l'oxygène s'est combiné au mercure et le petit volume gazeux restant dans le capillaire n'est constitué que par de l'azote. Les étincelles éclatant dans ce gaz inerte sont moins chaudes, les causes de rupture du capillaire sont ainsi diminuées.

Pour la même raison, nous avons été amené à modifier le dispositif original de STARKEY et GORDON par l'adjonction d'un petit condensateur (un microfarad) à l'entrée du tube en U.

L'appareil est peu encombrant car il se trouve logé contre les parois du thermostat, il ne nécessite ni relai ni batterie, se règle facilement et offre une sensibilité supérieure au $1/50^\circ$ de degré centigrade.

La cuve est cloisonnée en quatre compartiments pour assurer un meil-

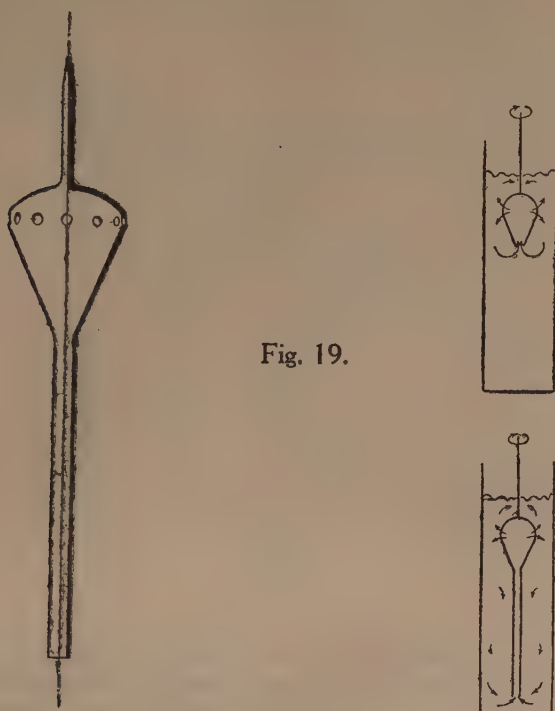


Fig. 19.

leur brassage de la masse liquide. Dans le compartiment central, on place un porte-tubes métallique et un support pour ballon. Le compartiment de droite renferme l'agitateur qui est une turbine de Witt dont la rotation est assurée par un petit moteur électrique.

Cette turbine comporte un nouveau perfectionnement : nous avons porté son orifice d'admission à quinze centimètres plus bas environ par soudure d'un simple tube de verre placé dans son axe (voir figure 19). La masse de liquide ainsi brassée est beaucoup plus importante, l'aspiration intéressant les couches profondes du récipient.

L'eau froide puisée dans le fond de la cuve se réchauffe au contact de la résistance. Elle est rejetée par les ouvertures situées à la partie supérieure de la cloison de droite dans le grand compartiment central. Elle passe dans le compartiment de gauche par les ouvertures pratiquées à la base de la cloison gauche, puis sous le faux-fond d'où elle est aspirée par l'agitateur. La circulation de l'eau est schématisée par les flèches dans la figure 20.

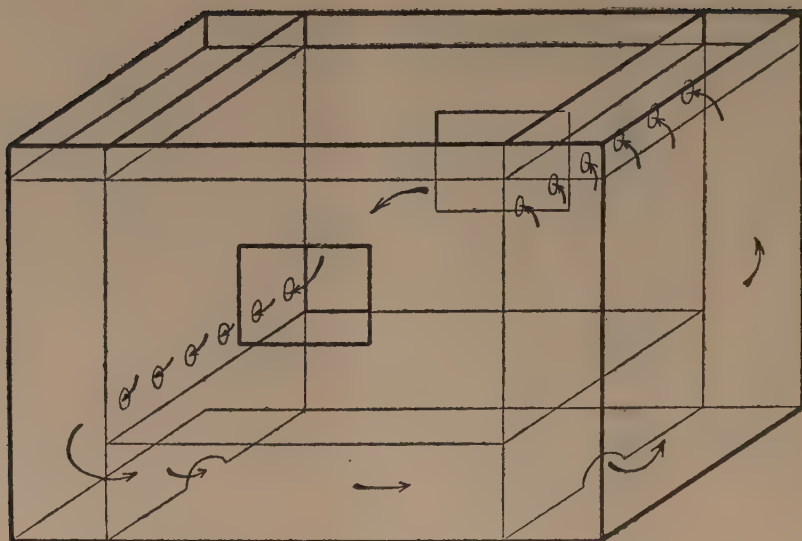


Fig. 20.

Le contact étant établi dans le thermorégulateur, le courant passe dans la résistance chauffante. L'eau s'échauffe et l'agitateur assure une bonne répartition de la chaleur dans toute la cuve. Lorsque la température désirée est atteinte, le contact est rompu dans le régulateur, le courant ne passe plus dans la résistance chauffante. La diminution de température rétablit le contact dans le régulateur, donc le chauffage, et ainsi de suite.

En divers points du compartiment central la température est identique à $1/10^{\circ}$ de degré près.

*En ma qualité de Censeur de tour,
j'ai lu la thèse ayant pour titre :*

SUR LE MICRODOSAGE DU SÉLÉNIUM
APPLICATIONS DIVERSES
par M. S. Perahia

Je pense que la Faculté peut en permettre l'impression.

Montpellier, le 26 mars 1942.

Le Professeur :
R. DOLIQUE.

Vu :
Montpellier, le 28 mars 1942
Le Doyen :
A. ASTRUC.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 30 mars 1942
Le Recteur :
SARRAILH.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
--------------------	---

PREMIERE PARTIE

REVUE CRITIQUE DES METHODES ACTUELLES DE MICRODOSAGE DU SELENIUM	15
I. LES TROIS PHASES DU MICRODOSAGE	15
II. CHOIX DE LA MÉTHODE DE MINÉRALISATION	16
<i>Calcination</i>	16
<i>Oxydation par le chlore</i>	17
<i>Oxydation par l'acide nitrique</i>	18
III. CHOIX DE LA MÉTHODE DE SÉPARATION	21
<i>Les chlorures de sélénium</i>	21
<i>Les bromures de sélénium</i>	22
<i>Application à la recherche du sélénium</i>	23
IV. CHOIX DE LA MÉTHODE DE DOSAGE PROPREMENT DIT	26
DOSAGE DIRECT DU SELENIUM SANS CHANGE- MENT DE VALENCE	27
<i>Dosage à l'état de sélénium hexavalent Se + VI</i>	27
1° Dosage acidimétrique	27
2° Dosage par précipitation par un sel de plomb ...	27
3° Dosage conductimétrique	28

<i>Dosage à l'état de sélénium tétravalent Se + IV</i>	29
1° Dosage acidimétrique	29
2° Dosage de l'anhydride sélénieux par précipitation de sel d'argent	29
3° Dosage réfractométrique	29
4° Dosage électrométrique	29
5° Dosage colorimétrique	30
<i>Dosage à l'état de sélénium élémentaire Se°</i>	30
1° Dosage pondéral	30
2° Dosage colorimétrique	31
<i>Dosage à l'état de sélénium divalent négatif Se — II</i> . . .	32
DOSAGE PAR REDUCTION	33
<i>Dosage par transformation de sélénium hexavalent Se + VI en sélénium tétravalent Se + IV</i>	33
<i>Dosage par transformation de sélénium tétravalent Se + IV en sélénium élémentaire Se°</i>	34
1° Précipitation du sélénium par l'hydrazine ou ses sels	34
2° Précipitation du sélénium par la phénylhydrazine.	35
3° Précipitation du sélénium par l'hydroxylamine.	35
4° Précipitation du sélénium par la thio-urée	36
5° Précipitation du sélénium par l'acide hydrosul- fureux	36
6° Précipitation du sélénium par l'anhydride sulfu- reux	36
7° Précipitation du sélénium par les acides phospho- reux et hypophosphoreux	37
8° Précipitation du sélénium par le chlorure stanneux.	37
9° Précipitation du sélénium par l'acide sulfocyanique	37
10° Précipitation du sélénium par le chlorure de titane trivalent	37
11° Précipitation du sélénium par l'iodure de potassium	37
<i>Dosage par transformation du sélénium hexavalent Se + VI en sélénium élémentaire Se°</i>	39

<i>Dosage par transformation du sélénium hexavalent Se + VI ou tétravalent Se + IV en sélénium divalent mais négatif Se — II</i>	39
1° Dosage par formation de biséléniure d'hydrogène et précipitation de biséléniure de plomb	39
2° Dosage de l'acide sélénieux par l'hyposulfite de sodium	40
<i>DOSAGE PAR OXYDATION</i>	41
<i>Dosage par transformation de sélénium divalent négatif Se — II en sélénium élémentaire Se°</i>	41
<i>Dosage par transformation de sélénium élémentaire Se° en sélénium tétravalent Se + IV</i>	41
<i>Dosage par transformation de sélénium tétravalent Se + IV en sélénium hexavalent Se + VI</i>	42
A - En milieu acide	42
B - En milieu alcalin	43
<i>DOSAGE PAR TRANSFORMATION SIMULTANÉE DE Se° en Se — II et Se + IV</i>	43
V. CONCLUSION	44

SECONDE PARTIE

ETUDE DÉTAILLÉE D'UNE MÉTHODE DE MICRODO- SAGE DU SELENIUM	45
I. OBJET DE CETTE ÉTUDE	45
II. MATIÈRES PREMIÈRES ET INSTRUMENTS DE MESURE	47
1° Préparation d'une solution étalon d'acide sélénieux	47
2° Préparation d'une solution étalon de séléniat neutre de potassium	47
3° Analiscomètre Jouan	48
Recherche de l'écran le plus sensible	49
III. ÉTUDE SUR LES SOLS DE SÉLÉNIUM	51
<i>Expériences préliminaires</i>	51

<i>Précipitation du sélénium par le gaz sulfureux</i>	51
<i>Quantités de sélénium pouvant être décelées à l'analyse-</i> <i>mètre</i>	52
<i>Courbe provisoire d'étalonnage</i>	53
<i>Influence de divers facteurs sur l'apparition du sélénium col-</i> <i>loïdal et la stabilité des sols obtenus</i>	55
<i>Agents stabilisateurs des sols de sélénium</i>	55
<i>Rôle des colloïdes protecteurs</i>	55
<i>Gomme arabique</i>	55
<i>Gélatine</i>	56
<i>Gomme-adragante</i>	56
<i>Gélose</i>	57
<i>Psyllium</i>	57
<i>Rôle de la glycérine</i>	57
<i>Influence de la température</i>	59
<i>Influence de la concentration en acide</i>	63
<i>Influence de la nature de l'acide</i>	64
<i>Influence de la concentration en sel</i>	65
<i>Influence de la concentration en sélénium</i>	65
<i>Influence de la concentration en réducteur</i>	65
<i>Anhydride sulfureux</i>	65
<i>Métabisulfite de sodium</i>	66
<i>Hydroxylamine</i>	66
<i>Protocole définitif</i>	67
<i>Conclusion</i>	69
<i>Cas de la réduction des solutions séléniques (sélénium hexa-</i> <i>valent)</i>	70
 IV. ETUDE SUR L'ENTRAÎNEMENT DU SÉLÉNIUM SOIT AUX DÉPENS DES SOLUTIONS DE SÉLÉNIUM TÉTRAVALENT OU HEXAVA- LENT, SOIT AUX DÉPENS DES SUSPENSIONS DE SÉLÉNIUM ÉLÉMENTAIRE	73
<i>ENTRAÎNEMENT DU SELENIUM AUX DEPENS</i> <i>DES SOLUTIONS SELENIEUSES</i>	73
<i>Non entraînement de l'acide sélénieux de ses solutions</i> <i>aqueuses pures</i>	73

<i>Influence du brome</i>	73
<i>Influence de l'acide chlorhydrique</i>	74
<i>Influence de l'acide chlorhydrique additionné de brome</i>	74
<i>Influence de l'acide bromhydrique</i>	75
<i>Influence d'un sel</i>	81
<i>Influence de l'acide sulfurique sur l'entraînement par l'acide bromhydrique</i>	82
<i>Influence de l'acide sulfurique sur l'entraînement par l'acide chlorhydrique</i>	83
<i>Entraînement du sélénium par barbottage d'acide chlorhydrique gazeux</i>	89
ENTRAÎNEMENT DU SELENIUM AUX DEPENS DES SOLUTIONS SELENIQUES (Se + vi)	93
<i>Entraînement par l'acide bromhydrique</i>	93
<i>Entraînement par barbottage d'acide chlorhydrique gazeux</i>	94
ENTRAÎNEMENT AUX DEPENS DES SUSPEN- SIONS DE SELENIUM ELEMENTAIRE	95
RESUME	95

V. ETUDE DE LA DESTRUCTION DES MATIÈRES ORGANIQUES CONTE- NANT DU SÉLÉNIUM	97
<i>Méthode de Dudley et Byers</i>	98
<i>Méthode de Williams et Lakin</i>	98
<i>Etat du sélénium à l'issue de la minéralisation</i>	100
<i>Protocole définitif. Différences avec les protocoles améri- cains</i>	100

TROISIEME PARTIE

APPLICATIONS DIVERSES DU MICRODOSAGE DU SELENIUM	103
I. APPLICATIONS A LA CHIMIE MINÉRALE	104
<i>Mesure directe de la solubilité de quelques sélénites et sélénates peu solubles</i>	104
<i>Solubilité du séléniate de baryum</i>	105

Solubilité du séléniate de strontium	106
Solubilité du séléniate de calcium	107
Quelques observations. Cas des sélénites	109
<i>Mesure directe de la solubilité du sélénium dans l'acide chlorhydrique</i>	111
<i>Recherche du sélénium dans quelques produits de l'industrie du soufre et de ses dérivés</i>	112
II. APPLICATIONS A LA GÉOCHIMIE	113
Etat actuel de la question	113
Essais de recherches personnelles	117
III. APPLICATIONS A LA PHARMACODYNAMIE	118
<i>Quelques exemples d'intoxication rapide</i>	119
<i>Quelques exemples d'intoxication lente</i>	122
CONCLUSION	126
BIBLIOGRAPHIE	129
ANNEXE I. — <i>Notice sur l'analyscomètre Jouan</i>	135
ANNEXE II. — <i>Notice sur un thermostat et ses divers accessoires</i> ...	142

Visa n° 4560 du 22-6-1942.

